Röntgenographische Strukturuntersuchung von Cäsiumhexaoxotetrahydroxopentaborat-2-Dimethylsulfoxid

$$Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\,(CH_3)_2SO$$

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Frohnecke

aus Berlin

1976

Röntgenographische Strukturuntersuchung von Cäsiumhexaoxotetrahydroxopentaborat-2-Dimethylsulfoxid

$$Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\,(CH_3)_2SO$$

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Frohnecke

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Heller

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Härtl

Tag der mündlichen Prüfung: 17.5.76

Tag der Promotion:

Inhalt

		Seite
1.	Einleitung	4
2.	Herstellung und Eigenschaften der Einkristalle	8
2.1.	Darstellung von kristallwasserfreiem Cäsiumpentaborat	9
2.2.	Einkristallzüchtung	10
2.3.	Analytische Untersuchungen	11
2.3.1.	Dichtebestimmung	13
2.3.2.	Handhabung der Kristalle	14
2.3.3.	IR-Spektren	16
3.	Bestimmung vorläufiger Kristalldaten mittels Filmmethoden	19
3.1.	Aufnahmetechnik	19
3.2.	Ergebnisse	20
4.	Ermittlung der Struktur	25
4.1.	Intensitätsmessung	26
4.1.1.	Absorptionskorrektur	29
4.1.2.	Rechenprogramme	31
4.2.	Bestimmung der Cäsiumlage mit der Pattersonmethode	34
4.3.	Entwicklung eines Strukturmodells mit Hilfe der Schweratommethode	37
4.3.1.	Direkte Methoden	43
4.4.	Beschreibung der Struktur	45
5.	Diskussion der Ergebnisse	49
5.1.	Abstände und Winkel im Pentaborat-Anion	49
5.2.	Wasserstoffbrücken	55
5.3.	Koordination des Cäsiums	58
5.4.	Das DMSO-Molekül	59
5.5.	Der Aufbau der Struktur	62
5.6.	Die thermische Bewegung der Atome und Moleküle	63
6.	Zusammenfassung	70
7.	Tabellenanhang	72
8.	Literaturverzeichnis	92

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit[1] wurden kristallwasserfreie Cäsiumpentaborate hergestellt, die aber noch Wasser in Form von Strukturwasser (OH-Gruppen) enthielten. Dazu diente ein Verfahren[2], das auf der Hydrolyse von Estern (Borsäuretrimethylester) in Gegenwart von Basen (Cäsium-tert.-Butylat) in wasserfreien organischen Lösungsmitteln beruht, in denen das Reaktionsprodukt schwerlöslich ist.

Ester + Base + Wasser $\rightleftharpoons$ Isopolysalz + Alkohol

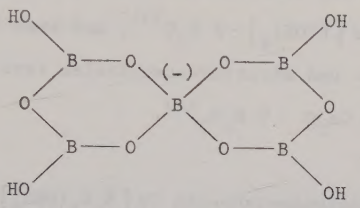
Die Cäsiumpolyborate fallen bei dieser Methode aber sehr feinkristallin an, so daß für eine Röntgenstrukturanalyse erst eine Methode zur Herstellung von geeigneten Einkristallen gefunden werden muß.

Die kristallwasserfreien Cäsiumpolyborate sind hydrolyseempfindlich, und daher erfordern die Herstellung und Handhabung der Kristalle sowie die Aufnahme von Röntgeninterferenzen besondere präparative Vorkehrungen.

Bisher wurden Röntgenstrukturanalysen von Polyboraten entweder an kristall- und strukturwasserhaltigen Substanzen oder an kristall- und strukturwasserfreien Produkten durchgeführt, nicht aber an Polyboraten, die Strukturwasser, aber kein Kristallwasser enthalten.

Strukturelement der Pentaborate ist der Pentaboratring, der aus

zwei über ein BO_4-Tetraeder spiranartig verbundenen Sechsringen besteht. Die Sechsringe sind abwechselnd aus Bor und Sauerstoff aufgebaut, wobei zwei Bor-Atome trigonal eben von jeweils drei Sauerstoff-Atomen umgeben sind.



Von solchen Inselpentaboraten lagen Strukturuntersuchungen an kristall- und strukturwasserhaltigen Verbindungen vor. Es handelt sich dabei um das Mineral Sborgit, $Na\,[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3\,H_2O$ [3], um Kaliumpentaborat, $K\,[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\,H_2O$ [4) 5)], das erste untersuchte Pentaborat, und um Ammoniumpentaborat, β- $NH_4\,[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\,H_2O$ [6]. Es gibt nun auch wasserhaltige Pentaborate, bei denen zwei oder mehr Pentaboratringe über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Von diesen Verbindungen waren eine Reihe von Strukturen aufgeklärt. So fand man im Larderellit, $NH_4\,[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$ [7], zwei verbundene Pentaboratringe, im Ammonioborit, $(NH_4)_3\,[B_{15}O_{20}(OH)_8] \cdot 4\,H_2O$ [8], waren drei zusammenhängende Ringe vorhanden. Die Bindungsgrößen dieser Verbindungen sind noch mit denen der Inselpentaborate vergleichbar. Daher sollen auch die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen zur Gegenüberstellung herangezogen werden. Die Strukturbestimmung des Nasinits, $Na_2\,[B_5O_8(OH)] \cdot 2\,H_2O$ [9], schließlich zeigte eine

Polymerisation der Pentaboratringe zu Schichten.

In der Reihe der untersuchten Inselpentaborate fehlte u. a. noch die Cäsiumverbindung. Speziell von Cäsiumboraten gab es bisher überhaupt nur die Strukturuntersuchung eines wasserhaltigen Produkts, $Cs\,[B(OH)_4] \cdot 2\,H_2O$ [10], und zwei Untersuchungen von kristall- und strukturwasserfreien Verbindungen, $Cs_2O \cdot 3\,B_2O_3$ [11] und $Cs_2O \cdot 9\,B_2O_3$ [12].

Die Isolierung des Cäsiumpentaborats $Cs\,[B_5O_6(OH)_4]$ wurde schon in der oben erwähnten Arbeit [1] beschrieben, und die Substanz konnte durch Analysen und IR-Spektren nachgewiesen werden. Die Darstellung dieses Pentaborats mit einem möglichst idealen Cäsium-Bor-Verhältnis wird in dieser Arbeit nun weiter verfolgt, und vor allen Dingen muß dann aus dem anfallenden Salz ein kristallines Produkt gewonnen werden.

Das durch Boresterhydrolyse hergestellte Cäsiumpentaborat ist kristallwasserfrei, aber strukturwasserhaltig, und daher sollten sich Unterschiede zum Aufbau der Struktur der anderen Inselpentaborate zeigen. Man konnte hoffen, daß das kristallwasserfreie Polyborat weniger kompliziert als die kristallwasserhaltigen Substanzen aufgebaut ist. Insbesondere die Größe des Cäsium-Kations und der mögliche Einbau eines anderen Lösungsmittels bei der Kristalldarstellung ließ von den anderen Pentaboraten abweichende Aufbauprinzipien erwarten.

Es schien also interessant, die Aufklärung der Struktur eines nach der Esterhydrolysenmethode hergestellten kristallwasserfreien, strukturwasserhaltigen Cäsium-Inselpentaborats vorzunehmen, die darüberhinaus eine Lücke in der Reihe der bisher bekannten Strukturen der Pentaborate schließen würde.

2. Herstellung und Eigenschaften der Einkristalle

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß Borate bei der Darstellung durch Boresterhydrolyse feinpulverig anfallen. Man sieht bei 16000-facher Vergrößerung keine Anzeichen für kristalline Bestandteile, es sind lediglich strukturierte runde Formen zu erkennen (siehe Abb. 1).

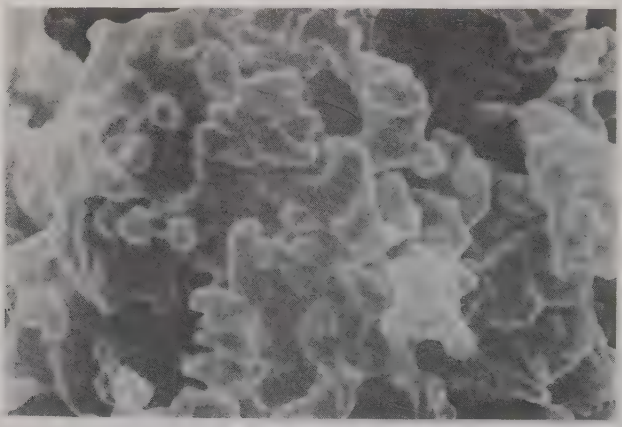


Abb. 1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kaliumpentaborat (16000-fache Vergrößerung), das durch Boresterhydrolyse dargestellt wurde.

So findet man auch bei röntgenographischen Untersuchungen im Pulverdiffraktometer nur schwache, wenig ausgeprägte Reflexe.

Diese sehr kleinen kristallinen Bestandteile aber sind für Einkristalluntersuchungen ungeeignet. Zur Handhabung oder zum Erzielen von genügend starken Reflexintensitäten sind sie unbrauchbar. Daher wird der Versuch unternommen, geeignete Einkristalle durch Umkristallisieren des durch Boresterhydrolyse dargestellten Cäsiumpentaborats herzustellen.

2.1. Darstellung von kristallwasserfreiem Cäsiumpentaborat

Zur Darstellung des kristallwasserfreien Produkts wird die Boresterhydrolyse angewandt. Diese findet unter Luftfeuchtigkeits- und CO_2-Ausschluß nach Jahr und Fuchs[2] statt. Dabei wird eine Lösung von Borsäuretrimethylester in Tetrachlorkohlenstoff und Aceton vorgelegt und mit einer Cäsium-tert.-Butylatlösung in tert.-Butanol, die auch eine genau berechnete Menge Wasser sowie zur Vermeidung der Bildung einer Emulsion etwas Aceton enthält, tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Alle Lösungsmittel sind absolutiert. Das Polyborat fällt dabei aus, wird nach 20 h abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen.

Die Konzentration der Reagentien wird -, von früheren Werten[1] ausgehend -, variiert, um möglichst reines Pentaborat zu erhalten. Bei dem Reaktionsprodukt Cäsiumpentaborat ergeben sich durchschnittliche Cs : B-Verhältnisse von 1 : 5,18 (Bereich 1 : 5,03 bis 1 : 5,40), wenn das Reaktionsgemisch 1,46 m an Bor

und 0,066 m an Cäsium ist sowie 4,75 % Wasser enthält. Das gewonnene Cäsiumpentaborat wird dann bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

2.2. Einkristallzüchtung

Zur Darstellung von Einkristallen wird zunächst ein Lösungsmittel zum Umkristallisieren gesucht: Methanol, Aceton und Dimethylformamid erweisen sich als unbrauchbar, während Dimethylsulfoxid (DMSO) das Cäsiumpentaborat zu lösen vermag. Es wird käufliches DMSO der Fa. Merck benutzt, dessen Reinheitsgrad genügend hoch ist. Auf eine Erwärmung beim Lösen wie bei anderen anorganischen Salzen[13] kann verzichtet werden.

Ein Tropfen der DMSO-Lösung wird probehalber unter mikroskopischer Betrachtung eingedampft, und dabei bilden sich kleine Kristalle. Daraufhin werden jeweils etwa 500 mg Cäsiumpentaborat in 2,5 ml DMSO gelöst, wobei sich zunächst eine trübe Lösung bildet. Die Trübung kann durch Filtrieren unter trockenem, gereinigten Stickstoff beseitigt werden. Durch Nachwaschen erhöht sich die DMSO-Menge auf 3,5 ml. Nach drei bis vier Wochen langem Stehenlassen der Lösungen im Exsikkator kristallisiert das Cäsiumpentaborat in Form von Kristallen ausreichender Größe aus. Die Abmessungen der Kristalle betragen etwa 0,4 x 0,24 x 0,26 mm. Die Kristalle haben alle die aus Abb. 2 ersichtliche

charakteristische Form. Der Winkel der "Grundfläche" liegt bei etwa 60°.

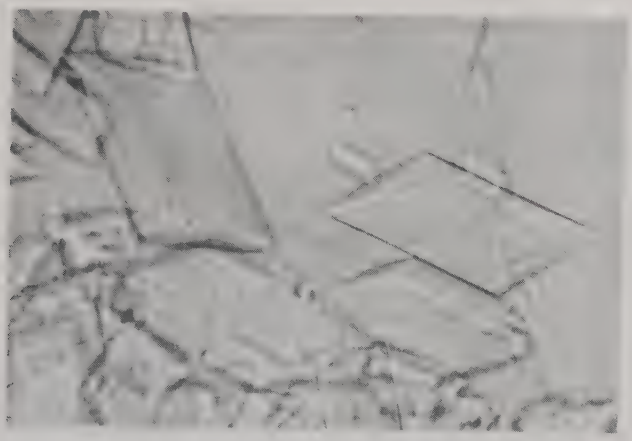


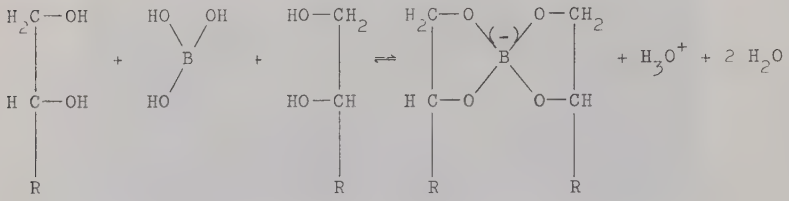
Abb. 2 Cäsiumpentaboratkristalle in der Mutterlauge

2.3. Analytische Untersuchungen

Die Bestimmung des Cäsium- und Borgehaltes erfolgt durch potentiometrische Titration. Dazu wird ein Potentiograph (E 436, Metrohm) mit angeschlossener Kolbenbürette verwendet. Dieses Gerät gestattet es, die erste Ableitung der potentiometrischen Kurven direkt zu schreiben, so daß die Äquivalenzpunkte als gut

ablesbare Peaks erscheinen.

Es werden jeweils etwa 50 mg Cäsiumpentaborat in 50 ml Wasser gelöst und zunächst zur Cäsiumbestimmung mit 0,1 n HCl bis über den Äquivalenzpunkt titriert. Danach wird mit 0,1 n KOH zurücktitriert, und man fügt nun nach Übertitration zu der Lösung Mannit hinzu.



$R = [CH(OH)]_3 - CH_2(OH)$

Damit wird die Borsäure azidifiziert, denn infolge der Addition eines Mannit-Hydroxylsauerstoffs mit seinem freien Elektronenpaar an das Elektronensextett des Bors wird ein Wasserstoffion frei, und dadurch kann die Borsäure bestimmt werden[14].

Vergleicht man nun die Cs : B-Verhältnisse vor und nach dem Umkristallisieren, so zeigt sich ein deutlicher Reinigungseffekt: die durchschnittlichen Cs : B-Verhältnisse betragen beim Rohprodukt 1 : 5,18 und nach dem Umkristallisieren 1 : 5,02. Um die Zusammensetzung des Cäsiumpentaborats weiter zu klären, werden quantitative Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffana-

lysen durchgeführt. Die Ergebnisse (siehe Tab. 1) zeigen, daß die genaue Zusammensetzung des Borats nach dem Umkristallisieren $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO lautet.

Tabelle 1 Zusammensetzung von $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO in Gew.% (Durchschnittswerte von drei Bestimmungen)

	Theorie	gefunden
Cs	26,20	26,30
B	10,68	10,58
S	12,65	14,20
C	9,48	8,79
H	3,19	3,13
O	37,85	--

Der gefundene Schwefel-Wert liegt über dem theoretischen Wert, wahrscheinlich infolge der den Kristallen anhaftenden Reste von DMSO. Diese Spuren von DMSO lassen sich offensichtlich unter den angewandten Bedingungen beim Trocknen nicht entfernen.

2.3.1. Dichtebestimmung

Mit Hilfe der Dichte der Substanz soll, - nach Bestimmung der Gitterkonstanten -, der Inhalt der Elementarzelle errechnet werden.

Zunächst wird eine Abschätzung der Dichte nach W. Biltz[15] aufgrund von Rauminkrementen der Bestandteile der Substanz vorgenommen. Dabei ergibt sich ein Wert von 1,9 g/cm^3.

Bei der Dichtebestimmung nach der Schwebemethode wird eine Mischung von Tetrachlorkohlenstoff (d = 1,60 g/cm^3) und Bromoform (d = 2,80 g/cm^3) benutzt, um Lösungen mit verschiedenen Dichten herzustellen. Kristallines Borat wird in Tetrachlorkohlenstoff gegeben,und nun wird solange Bromoform hinzugegeben bis die Kristalle in der Lösung schweben. Die Dichte des Lösungsmittelgemisches wird dann pyknometrisch bestimmt. Die Dichte des Cäsiumpentaborates ergibt sich hierbei im Mittel zu $d_{Schwebe}$ = 1,87 g/cm^3. Damit liegt dieses Ergebnis in der Größenordnung der Bestimmung mit Hilfe von Rauminkrementen. Allerdings ist diese Dichte $d_{Schwebe}$ mit Fehlern unbekannter Größe behaftet, da zum Beispiel die Verweilzeit in dem Lösungsmittelgemisch die Schwebefähigkeit der Kristalle beeinflußt.

2.3.2. Handhabung der Kristalle

Beim Umgang mit dem hydrolyseempfindlichen Cäsiumpentaborat ist Arbeiten unter trockenem und CO_2-freiem Stickstoff unbedingt erforderlich. Zutritt von feuchter Luft führt sehr schnell zur Trübung des Kristallmaterials durch Hydrolyse.

Die Kristalle müssen also für Röntgenaufnahmen in trockene Kapillaren plaziert werden. Dies geschieht in einem mit Stickstoff gespülten Saugfinger unter Beobachtung mit einem Stereomikroskop (siehe Abb. 3).

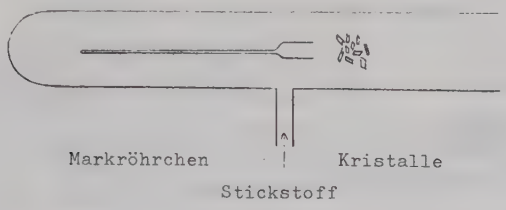


Abb. 3 Handhabung der Kristalle

Die als Kapillaren verwendeten Markröhrchen (Durchmesser 0,2 mm bis 0,3 mm) werden vorher im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Mit Hilfe des Mikroskops kann man nun geeignete Kristalle suchen und mit einem Glasfaden in die Kapillare schieben. Der Kristall klemmt sich im konisch zulaufenden Röhrchen fest und wird zusätzlich mit Exsikkatorfett angeklebt (siehe Abb. 4). Die Kapillare wird ebenfalls mit Fett verschlossen. Markröhrchen aus Lindemann-Glas erweisen sich als ungeeignet, da sich die Kristalle in diesen Kapillaren schon nach einigen Tagen trüben. Daher werden Röhrchen aus Quarz verwendet, in denen sich die Kristalle vier Wochen lang halten.

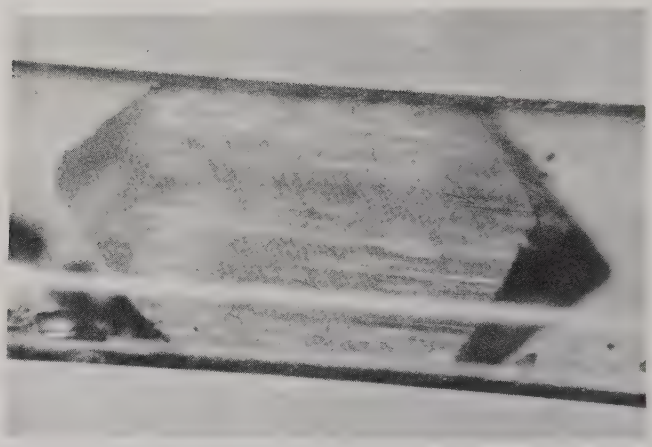


Abb. 4 $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO-Kristall im Markröhrchen

Auffallend ist die leichte Spaltbarkeit der Kristalle entlang der "Parallelogrammfläche", was auf nicht allzu feste Bindungen in dieser Kristallebene schließen läßt. Auch die Streifen an den Seiten des Kristalls (siehe Abb. 4) deuten auf einen schichtenförmigen Aufbau des Gitters hin.

2.3.3. IR-Spektren

Zur weiteren Charakterisierung des umkristallisierten Cäsiumpentaborats werden IR-Spektren im Bereich von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}

Tabelle 2 Banden in [cm^{-1}] und Zuordnung von IR-Aufnahmen

DMSO (gasf.)	Deutung nach 16),17)	$Cs[B_5O_6(OH)_4]$ ·2 DMSO	$Cs[B_5O_6(OH)_4]$	Deutung nach 1),18),19)
		3455 (7)	3400 (9)	
		3222 (8)	3230 (9)	ν-O-H
		3023 (6)sh	2980 (6)	
2973 m	ν_{as}-C-H	3000 (5)sh		
2908 m	ν_s-C-H	2925 (4)sh	2920 (5)	
2303 w		2390 (3)	2350 (5)	ν-O-H (H_2O)
1455 m	---	1574 (7)sh		
1440 ms		1445 (10)	1445 (9)	
1419 m	δ_{as}-C-H	1432 (10)	1421 (10)	
1405 m		1409 (9)sh		ν_{as}-B(3)-O
1304 m	δ_s-C-H	1308 (10)	1307 (10)	
1287 w		1294 (10)		
		1189 (6)sh	1187 (7)	
		1170 (7)	1153 (8)	δ -O-H
1102 vs	ν -S-O	1118 (5)		
		1095 (6)	1085 (7)	ν_{as}-B(4)-O
		1024 (9)	1029 (6)	oder B(3)-OH
1016 m		1013 (9)		
1006 m		953 (7)		
929 w	Methyl	932 (7)	930 (8)	ν_s-B(3)-O
915 w	rocking	909 (8)		
898 vw		860 (3)sh		
		776 (7)	776 (5)	
		744 (2)sh	750 (4)	ν_s-B(4)-O
		736 (2)sh		
689 m	ν_{as}-C-S	728 (5)		
		713 (7)	715 (3)sh	
		710 (7)	704 (7)	γ -B(3)-O
672 m	ν_s-C-S	678 (2)	675 (3)	Γ -B-O (Gerüst)

____ = neue Banden nach dem Umkristallisieren

Die Angabe der Intensitäten erfolgt in Form von Buchstaben und als Zahlenwert (in Klammern), bezogen auf 10 für die stärkste Bande.

$Cs[B_5O_6(OH)_4]$ ·2 DMSO und $Cs[B_5O_6(OH)_4]$ sind als KBr-Preßlinge vermessen.

(IR 7, Beckman) angefertigt. Aus einer früheren Arbeit[1] können zum Vergleich die Spektren von nicht umkristallisiertem Cäsiumpentaborat herangezogen werden.

Es finden sich im Spektrum von $Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2$ DMSO gegenüber dem des $Cs[B_5O_6(OH)_4]$ zusätzliche Banden, die, - unter Berücksichtigung einer gewissen Bindung des DMSO an das Cäsiumpentaborat -, gut mit den Wellenzahlen des Spektrums von reinem gasförmigen DMSO[16) 17)] erklärbar sind (siehe Tab. 2). Im IR-Spektrum von $Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2$ DMSO finden sich die Schwingungen der Methylgruppen, soweit sie nicht von Pentaboratpeaks überlagert werden, und auch C-S- und S-O-Schwingungen sind vorhanden.

Auffallend ist die Verschiebung bei der S-O-Valenzschwingung von 1102 cm^{-1} nach 1118 cm^{-1}, was nur mit einer Bindung des DMSO an andere Atome in der Struktur zu erklären ist. Eine Deutung der Verschiebung der S-O-Bande um 16 cm^{-1} ist schwierig, da hier zwei Effekte wirksam sind. Einmal ist durch die Komplexbildung eine Tendenz zur Erhöhung der Valenzschwingungsfrequenz gegeben, da eine Kopplung zweier Oszillatoren erfolgt. Andererseits wird die Bindungsordnung der S-O-Bindung durch z. B. eine Koordination erniedrigt, was eine Verringerung der Schwingungsfrequenz verursachen würde[17) 20)]. Eine Koordination über das Schwefel-Atom würde auch eine Erhöhung der S-O-Frequenz bewirken[17)]; eine Klärung wird die Strukturanalyse bringen.

3. Bestimmung vorläufiger Kristalldaten mit Filmmethoden

Einen schnellen Überblick über die Geometrie und Symmetrie sowie über die Intensitätsverteilung eines reziproken Gitters erhält man mit Filmmethoden. So beginnt die Kristallstrukturanalyse mit der photographischen Bestimmung von Zellkonstanten und Raumgruppen. Dazu bedient man sich der Weißenberg-, der Präzessions- und der Guinier-Kamera. Außerdem gewinnt man so für spätere Intensitätsvermessungen justierte Kristalle, deren Befestigung und Haltbarkeit erprobt sind.

Die im Polarisationsmikroskop auf Verwachsungen geprüfte Kristalle werden an einem Goniometerkopf befestigt, wobei die Drehachse des Kristalls die Richtung der längsten Kristallkante ist. Diese Drehachse ergibt sich, weil der Kristall nur in einer solchen Lage in die Kapillare gebracht werden kann.

3.1. Aufnahmetechnik

Für Weißenberg- und Drehkristallaufnahmen wird Ni-gefilterte Cu K_α-Strahlung, für Präzessionsaufnahmen Zr-gefilterte Mo K_α-Strahlung eingesetzt (Kameras der Firmen NONIUS und STOE). Bei Guinier-Aufnahmen wird ein Quarz-Monochromator verwendet. (AEG - Guinier - Doppelkammer). Die Belichtungszeiten betragen bei Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen 20 - 30 h, bei Guinier-Auf-

nahmen 10 - 20 h. Nach der Weißenberg- und Präzessionsmethode werden jeweils Äquatoraufnahmen sowie zwei bis drei Schichten aufgenommen.

Für Guinier-Aufnahmen wird die Substanz in der Trockenbox gepulvert, zwischen Tesafilmstreifen gebracht und dann zusammen mit einem Standard (Silicium) mittels eines Trägers in der Kamera befestigt. Mit dem Guinier-Verfahren lassen sich sehr genaue Bestimmungen der Zellparameter vornehmen.

3.2. Ergebnisse

Die Auswertung der Filmaufnahmen ergibt, daß das $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO im monoklinen Kristallsystem kristallisiert (siehe Abb. 5 bis 8). Es werden folgende Auslöschungen beobachtet:

h 0 l	für h = 2n + 1
0 k 0	für k = 2n + 1

Daraus erhält man eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/a$ (2nd setting, Nr. 14)[21]. Beim Ausmessen der Weißenberg-, Drehkristall- und Präzessionsaufnahmen errechnet man die Gitterkonstanten und Winkel:

Abb. 5 Präzessionsaufnahme a^*- c^*-Ebene
(h 1 l, Mo K_α-Strahlung, 17 h)

Abb. 6 Präzessionsaufnahme b^*- c^*-Ebene
(0 k l, Mo K_α-Strahlung, 17 h)

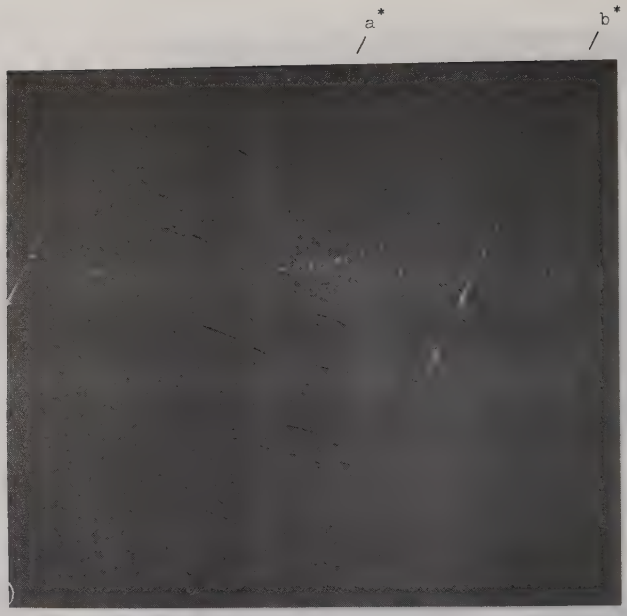


Abb. 7 Weißenberg-Aufnahme a^*- b^*-Ebene
(h k 0, Cu K_α-Strahlung, 24 h)

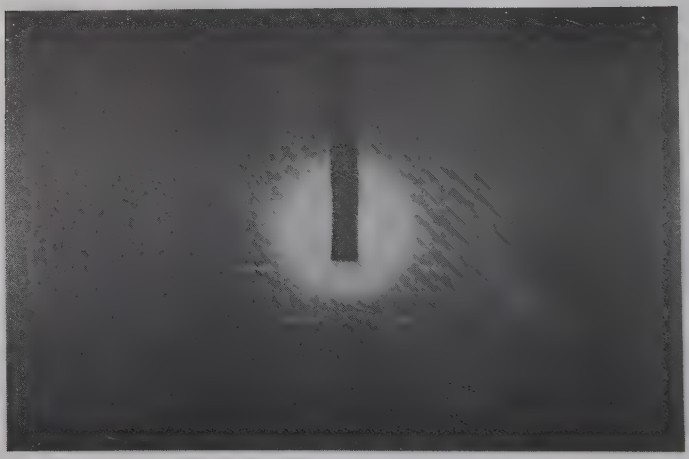


Abb. 8 Drehkristall-Aufnahme mit c als Drehachse
(Cu K_α-Strahlung, 5 h)

$a_{Film} = 9{,}55$ Å

$b_{Film} = 19{,}15$ Å $\quad \beta_{Film} = 119{,}1°$

$c_{Film} = 11{,}46$ Å

Für die Auswertung der Guinier-Aufnahmen wird ein Rechenprogramm "BRAGG"[22] benutzt, das die Beugungswinkel θ für vorgegebene Zellparameter berechnet. Die aus den Guinier-Aufnahmen ausgemessenen Beugungswinkel werden dann mit den berechneten Werten verglichen.

Mit den bisher bestimmten Gitterkonstanten lassen sich aber durch Vergleich der Beugungswinkel nur wenige Reflexe indizieren. Deshalb werden später Zellparameter für "BRAGG"-Berechnungen benutzt, die aus Diffraktometermessungen am Einkristall stammen. Mit diesen berechneten Beugungswinkeln lassen sich 45 Reflexe eindeutig indizieren (siehe Tab. 14). Zur Verfeinerung wird das Rechenprogramm "PARAM"[23], das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate arbeitet, herangezogen:

$a_{Guinier} = (\ 9{,}593 \pm 0{,}002)$ Å

$b_{Guinier} = (\ 19{,}179 \pm 0{,}004)$ Å

$c_{Guinier} = (\ 11{,}585 \pm 0{,}002)$ Å

$\beta_{Guinier} = (119{,}99° \pm 0{,}02)°$

Mit den verbesserten Zellparametern kann man nun nach (1) die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ausrechnen:

(1)
$$N = \frac{d \cdot V_{EZ}}{M \cdot m_H}$$

d = Dichte in $[g/cm^3]$; V_{EZ} = Volumen der Elemtarzelle in $[Å^3]$

M = Molgewicht der Einheit; N = Anzahl der Einheiten

m_H = Masse des H-Atoms ($1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g)

Setzt man eine Dichte von $d_{Schwebe} = 1{,}87\ g/cm^3$ und ein Volumen $V_{EZ} = 1845{,}8\ Å^3$ ein, so ergibt sich die Anzahl der Cäsiumpentaborateinheiten zu N = 4,10. Geht man also nun umgekehrt von vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aus, so errechnet sich eine Dichte von $d_{Röntg} = 1{,}84\ g/cm^3$. Dieser Wert stimmt zufriedenstellend mit der experimentell ermittelten Dichte überein.

4. Ermittlung der Struktur

Die im Kapitel 3. erwähnten Ortsparameter der Reflexe auf dem Film werden ausgenutzt, um kristallographische Rückschlüsse zu ziehen. Will man Aussagen über den Inhalt der Elementarzelle machen, also über die Elektronendichteverteilung, so muß man die Intensität der Reflexe messen. Diese Intensität $I_{(h\ k\ l)}$ (2) hängt einmal von $F_{(h\ k\ l)}$, also vom beugendem Gitter, zum anderen von geometrischen und physikalischen Faktoren ab, die zur Korrektur dienen.

$$I_{(h\ k\ l)} = K \cdot P \cdot L \cdot A \cdot G \cdot T \cdot |F_{(h\ k\ l)}|^2 \qquad (2)$$

$I_{(h\ k\ l)}$ = Intensität der Reflexe

K = Proportionalitätsfaktor

P = Polarisationsfaktor

L = Lorentz-Faktor

A = Absorptionskorrektur

G = Extinktionskorrektur

T = Temperaturfaktor

$F_{(h\ k\ l)}$ = Strukturfaktor

4.1. Intensitätsmessung

Die Messung erfolgt mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers (AED, Siemens) des Institutes für Kristallographie der FU Berlin.

Die Steuerbefehle für das AED werden mit einem Lochstreifen eingegeben, der durch den Rechner PDP 15 des Institutes für Kristallographie der FU Berlin mit dem Programm "AED 8"[24] erstellt wird. Dieser Lochstreifen enthält die Fahrbefehle für die vier Kreise Θ, ϕ, χ und 2Θ des Diffraktometers.

Es wird Zr-gefilterte Mo K_α-Strahlung eingesetzt, denn für Mo-Strahlung beträgt der Absorptionskoeffizient nur $\mu_{Mo} = 12{,}63\ cm^{-1}$ im Gegensatz zur Cu-Strahlung mit $\mu_{Cu} = 99{,}96\ cm^{-1}$, so daß die Transmissionsfaktoren für die einzelnen Reflexe keine allzugroßen Unterschiede aufweisen werden. Der Durchmesser der verwendeten Blende beträgt 1,0 mm.

Der zur Messung gelangende Cäsiumpentaboratkristall hat ein Volumen von 0,0149 mm^3, seine Abmessungen betragen 0,53 x 0,29 x 0,19 mm. Drehachse ist die kristallographische c-Achse.

Die Messung der Intensität eines Reflexes erfolgt nun so, daß zunächst durch eine kurze Messung die zu erwartende Reflexintensität bestimmt wird. Dadurch kann die Meßzeit und eventuell ein Schwächungsfilter vom Gerät so gewählt werden, daß

günstige Zählraten zur Messung gelangen. Die vorgegebene Meßzeit beträgt 0,6 s pro Meßschritt von 0,01°. Die eigentliche Messung geschieht nun nach der Fünfwertmessung, das heißt, es werden fünf Messungen pro Reflex vorgenommen und zwar folgendermaßen (3):

(3)
I_3 = Intensität des Gesamtreflexes
I_2 und I_4 = Rechter und linker Reflexuntergrund
I_1 und I_5 = Rechte und linke Flankenstrecke

Die relative Intensität I_{rel} beträgt dann

$$I_{rel} = I_1 + I_3 + I_5 - I_2 - I_4 \quad (4)$$

wobei die Meßzeiten sind:

$$t_1 + t_3 + t_5 = t_2 + t_4 \quad (5)$$

Die Flankenstrecken werden bei $\Theta \pm \Delta\Theta$ gemessen, wobei $\Delta\Theta_{1,2}$ vom Beugungswinkel abhängig sind (6).

$$\Delta\Theta_1 = a_1 + b_1 \tan\Theta \text{ (zu fallenden } \Theta) \quad (6)$$
$$\Delta\Theta_2 = a_2 + b_2 \tan\Theta \text{ (zu steigenden } \Theta)$$

a_1, a_2, b_1 und b_2 werden durch Profilmessungen einiger Reflexe bei hohen und niedrigen Beugungswinkeln Θ festgelegt:

$$a_1, a_2 = 50{,}0;\ b_1 = 22{,}0;\ b_2 = 25{,}0$$

Diese Meßwerte berücksichtigen einerseits die unsymmetrische Form der Reflexe und andererseits eine gewisse Fehlergrenze beim Anfahren der Meßpunkte.

Nach jeweils 10 Messungen wird anhand eines Referenzreflexes (im vorliegenden Fall 4 0 0) die Justierung des Kristalls und der Nullpunkt des Gerätes kontrolliert. Nach 40 Reflexen wird die Justierung noch zusätzlich durch einen zweiten Referenzreflex (hier 0 10 0) überprüft.

Es wird zwischen $\Theta = 3{,}4^{\circ}$ und $\Theta = 25{,}0^{\circ}$ gemessen. Die obere Grenze ist visuell aufgrund stark nachlassender Intensität der Reflexe auf Weißenberg-Aufnahmen abgeschätzt, die untere ergibt sich aus apparatetechnischen Gründen. Insgesamt werden die Intensitäten von 3329 Reflexen in 13 Schichten vermessen, wovon 3049 kristallographisch unabhängig sind. Die Intensitäten der gleichwertigen Reflexe stimmen gut überein.

Während der Messung muß der Kristall relativ oft nachjustiert werden. Eine Ursache hierfür kann das oftmalige Anfahren und Abstoppen der verschiedenen Kreise des Diffraktometers sein, wodurch sich der Kristall bewegt haben könnte.

Die Meßergebnisse werden von einem Fernschreiber ausgedruckt und gleichzeitig mit einem Lochstreifen festgehalten. Das Rechenprogramm "AED-ALS"[25] übernimmt die Auswertung nach Gleichung (4) und skaliert aufgrund der Intensitätsänderungen

der Referenzreflexe. Als unbeobachtet werden Reflexintensitäten eingestuft, wenn sie kleiner sind als der Fehler σ (7).

(7)
$$\sigma = \sqrt{I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + k^2 (I_1 + I_3 + I_5 - I_2 - I_4)}$$

k = Konstante, die einem systematischen Fehler entspricht
(Erfahrungswert: k = 0,03)

In diesem Fall wird dem Reflex der Wert σ als Intensität zugeordnet. Insgesamt sind hiervon 788 Reflexe betroffen. Sie werden auf den Lochkarten mit einer Kennziffer versehen. Außerdem enthalten die Karten die Indices h k l, die relative Intensität und den Fehler σ .

4.1.1. Absorptionskorrektur

Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls ist von der im Kristall zurückgelegten Weglänge t (8) abhängig[26]:

(8)
$$I = I_o \cdot \exp(-\mu t)$$

I_o = Ausgangsintensität, I = gemessene Intensität
μ = linearer Absorptionskoeffizient in $[cm^{-1}]$

Der lineare Absorptionskoeffizient μ läßt sich nach (9) berechnen[27]:

(9)

$$\mu = d_{röntg} \sum \left(\frac{p_i}{100}\right)\left(\frac{\mu}{d}\right)_i$$

p_i = prozentualer Anteil des Elementes i

$\left(\frac{\mu}{d}\right)_i$ = Massenabsorptionskoeffizient des Elementes i in $[cm^2/g]$

Die Werte für die Massenabsorptionskoeffizienten werden aus den International Tables[28] entnommen, die berechnete Dichte für Cäsiumpentaborat beträgt $d_{röntg} = 1{,}84\ g/cm^3$. Es ergibt sich

für Mo-Strahlung $\mu = 1{,}84 \cdot 6{,}87 = 12{,}63\ cm^{-1}$

für Cu-Strahlung $\mu = 1{,}84 \cdot 54{,}16 = 99{,}96\ cm^{-1}$

Ein Maß für die durch Absorption verursachte Schwächung des Röntgenstrahls ist nun der Transmissionsfaktor Tr (10)[29]

(10) $$Tr = \frac{I}{I_o} = \int V \cdot \exp(-\mu t)\, dV$$

I = gemessene Intensität; I_o = Ausgangsintensität;

μ = linearer Absorptionskoeffizient in $[cm^{-1}]$;

t = Weglänge in [cm]

V = Kristallvolumen in $[Å^3]$

Dazu wird das Rechenprogramm "ABSCOR"[62] benutzt, welches die Weglängen der einfallenden und gebeugten Röntgenstrahlen durch den Kristall und damit unterschiedliche Schwächungen berücksichtigt.

Der Kristall muß dazu durch die Lage seiner Begrenzungsflächen definiert werden. Da der Kristall mikroskopisch ausgemessen ist, bereitet es keine Schwierigkeiten, seine 10 Flächen durch jeweils drei Punkte zu charakterisieren. Das Programm führt eine Näherungsintegration durch, wobei der Kristallkörper in den drei Raumrichtungen jeweils in acht Abschnitte unterteilt wird.

Auf eine Korrektur der Schwächung der Intensitäten durch das Quarzröhrchen wird verzichtet, da sich bei einer Wandstärke von 0,01 mm und einem μ_{Quarz} von 27,6 cm^{-1} für Mo-Strahlung ein Faktor von maximal 1,004 (13. Schicht, $\Theta = 27{,}42^{\circ}$) ergibt.

4.1.2. Rechenprogramme

Der absorptionskorrigierte Datensatz wird nun mit verschiedenen Rechenprogrammen, die überwiegend aus dem X-Ray 72 Programmsystem[30] stammen, weiter verarbeitet.

Zunächst werden mit dem Programm "DATRDN"[30] aus den Intensitäten die beobachteten Strukturfaktoren berechnet, wobei auch die

LP-Korrektur angewendet wird. Die benötigten Atomformfaktorkurven für Cs^{1+}, S^{o}, O^{o}, C^{o} und B^{o} stammen von D. T. Cromer und J. T. Waber[31]. Da die Skalierung des Programms "AED-ALS" unzureichend ist, werden die Reflexe hier nun in 11 Skalierungsgruppen angeordnet, die sich aus den Veränderungen der Referenzreflexintensitäten im Laufe der Messung ergeben.

Die Atome führen um ihre Ruhelage Wärmeschwingungen aus. Die Elektronenwolke ist also scheinbar über einen größeren Raum verteilt, und dadurch fällt der Atomformfaktor mit zunehmenden Beugungswinkel stärker ab als beim stillstehenden Atom. Der Atomformfaktor f wird deshalb mit T korrigiert (11).

(11) $$f = f_o \cdot T$$

Für isotrope Schwingungen gilt (12)[32],

$$T = \exp\left(- B \sin^2 \Theta/\lambda^2 \right)$$

mit $B = 8\pi^2 \cdot u^2$ in $[\text{Å}^2]$ und u = mittlere Amplitude der Wärmeschwingung in [Å], während bei Annahme anisotroper Schwingungen gültig ist (13)[33]:

(13) $$T = \exp\left[- 2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c \right)\right]$$

mit U_{ij} = mittlere Schwingungsamplituden in [Å], die zur Defini-

tion eines Ellipsoids dienen.

Die Berücksichtigung dieser Schwingungen erfolgt im Rahmen des Programms "CRYLSQ"[30]. Das Programm arbeitet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und verfeinert die eingegebenen Parameter im Hinblick auf eine möglichst gute Übereinstimmung des Strukturmodells mit der tatsächlichen Struktur, also mit den beobachteten Strukturfaktoren. Ein Kriterium für die Güte eines Strukturvorschlages bildet der konventionelle Zuverlässigkeitsindex R (14).

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|} \cdot 100 \ [\%] \qquad (14)$$

F_o = beobachteter Strukturfaktor

F_c = berechneter Strukturfaktor

R wird vom Programm berechnet. "CRYLSQ" wird hier außerdem benutzt, um eine teilweise Besetzung von Atomlagen (population parameter) und den Einfluß der Extinktion[34] zu untersuchen.

Die Parameter der Atome werden mit dem Programm "LOADAT"[30] eingegeben.

Das Rechenprogramm "FOURR"[30] liefert dreidimensionale Pattersonsynthesen sowie Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen. Aus den berechneten Höhenliniendiagrammen können dann Patterson-Peaks und Atom-Peaks mit Hilfe des Peak-Suchprogramms "PEKPIK"[30] ermittelt werden.

Die Berechnung von Ebenen, die man durch das Anion legen kann, soll das Programm "LSQPL"[30] übernehmen.

Zur Verfeinerung wird am Ende der Analyse noch eine Gewichtung von Reflexen in Anlehnung an Hughes[35] mit Hilfe des Programms "WTLSSQ"[30] vorgenommen.

Die Bewegung von Molekülen im Gitter kann mit dem Rechenprogramm "RIGID" von Shomaker und Trueblood[36] betrachtet werden.

Schließlich werden graphische Darstellungen der Struktur mit dem Programm "ORTEP"[37] erhalten.

4.2. Bestimmung der Cäsiumlage mit der Pattersonmethode

Die Elektronendichte im Kristall, aus der man die Lage der Atome ablesen kann, läßt sich nur berechnen, wenn man Amplitude und Phase des Strukturfaktors kennt (15).

(15)
$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{1}{V_{EZ}} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)} \cdot e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

$\rho_{(x, y, z)}$ = Elektronendichte an der Stelle x, y, z
V_{EZ} = Volumen der Elementarzelle

Man kann jedoch nur I, das heißt $|F_{(hkl)}|^2$ messen, und somit ist keine direkte Information über die Phase möglich.

Patterson[38) 39)] hat nun eine Fourierreihe entwickelt, die mit F^2-Werten arbeitet (16).

(16)

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{V_{EZ}} \sum_{\substack{h=-\infty \\ +\infty}}^{} \sum_{\substack{k=-\infty \\ +\infty}}^{} \sum_{\substack{l=-\infty \\ +\infty}}^{} |F_{(hkl)}|^2 \cdot e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Besitzt eine Zelle N Atome, so treten im Pattersonraum N(N - 1) Maxima auf. Die Vektoren vom Nullpunkt zu diesen Maxima entsprechen bezüglich Länge, Richtung und Gewicht zwischenatomaren Vektoren der Struktur. Das Gewicht eines Peaks ergibt sich nach $Z_1 \cdot Z_2$ (Z_i = Anzahl der Elektronen vom Atom i) und hängt von der Häufigkeit des Auftretens der entsprechenden Vektoren ab.

Im vorliegenden Fall müßten sich also Cs-Cs-Vektoren mit einem Gewicht von 3025 gegenüber Cs-S-Vektoren mit 880 oder Cs-O-Vektoren mit 440 deutlich abheben.

Die Berechnung der Pattersonsynthese erfolgt im Bereich u = 0 bis 0,5, v = 0 bis 0,5 und w = 0 bis 1,0, da die Patterson-Symmetrie für die Raumgruppe $P2_1/a$ gleich P2/m ist[40)]. Das Ergebnis läßt sich als Höhenliniendiagramm darstellen, und Maxima lassen sich als Peaks feststellen.

Nach Harker[41] hinterlassen die Symmetrieelemente der Raumgruppe ihre Spuren bei der Patterson-Synthese in Form von Vektorkonzentrationen durch bestimmte Linien und Ebenen. Bei der vorliegenden Raumgruppe sind dies die Harker-Ebene u, 1/2, w und die Linie 1/2, v, 0.

Nach N(N - 1) sollten sich bei vier Cs-Atomen pro Zelle 12 starke Maxima zeigen, also für die Hälfte der Zelle sechs. Man findet vier Maxima, von denen je zwei gleichwertig sind, in u, 1/2, w (Gewicht 471 bis 404) und zwei Maxima in 1/2, 0, 0 (Gewicht 742). Die nächsten Maxima, wahrscheinlich Cs-S- und Cs-O-Vektoren, erreichen ein Gewicht von 178,5 bis 184 bzw. 116 bis 149. Der Peak 1/2, 0, 0 ergibt sich aus der Translation 1/2 durch die Gleitspiegelebene.

Die Cs-Cs-Vektoren haben jedoch eine y-Koordinate von 0,25, so daß der Einfachvektor 2x, 2y, 2z nicht von dem Harker-Vektor 1/2 + 2x, 1/2, 2z, der sich aus den allgemeinen Lagen der Raumgruppe errechnet, unterschieden werden kann. Es sind dadurch zwei mögliche Cs-Lagen denkbar, deren Brauchbarkeit in den anschließenden Fouriersynthesen überprüft werden muß[42].

4.3. Entwicklung eines Modells mit Hilfe der Schweratommethode

Die Cäsiumlagen sollen nun als Phasenmodell für die Fouriersynthese zur Berechnung der Elektronendichte dienen. Dies ist deswegen möglich, weil Schweratome die Phasen weitgehend bestimmen. Anfangs wird mit isotropen Temperaturfaktoren gerechnet.

Zunächst wird mit der Cäsiumlage (A) (x = 0,00796; y = 0,25; z = 0,0988) gearbeitet. Es ergibt sich ein R-Wert von 44 %, und es lassen sich aus der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung der Fouriersynthese Schwefellagen finden, wobei eine dieser Lagen unsicher ist. Bei einer erneuten Verfeinerung mit diesen Lagen wird ein R-Wert von 35 % erreicht. Nun können auch Sauerstoff-Atome und einige Bor-Atome lokalisiert werden. Allerdings sind alle Atome an einer Spiegelebene in y = 0,25 gespiegelt und also jeweils zweifach vorhanden. Ein ähnliches Problem wurde von G. Kartha und D. J. Haas[43] sowie von N. E. Taylor, D. C. Hodgkin und J. S. Rollet[44] dadurch überwunden, daß man versuchte, alle Atome, die zu einem Molekül gehörten, herauszusuchen, und damit die Spiegelbilder zu unterdrücken.

Bei der vorliegenden Struktur lassen sich fast alle Atome einer Formeleinheit finden, aber die Spiegelbilder bleiben erhalten, und der R-Wert läßt sich nicht unter 26 % verfeinern.

Rechnet man eine Fouriersynthese mit der Cäsiumlage (B) ($x = 0{,}3287$; $y = 0{,}25$; $z = 0{,}0988$), so ist der R-Wert 36 %. Die Elektronendichteverteilung zeigt Peaks für die Atome des Pentaboratanions, in der Umgebung des Schwefels S(1) findet man jedoch mehr Peaks, als zum Aufbau eines DMSO-Moleküls notwendig sind. Es finden sich insbesondere zwei mittelstarke Peaks, die etwa vergleichbare Elektronendichten aufweisen, während die übrigen Peaks etwas schwächer sind. Setzt man für die schwächeren Peaks Kohlenstoff und nimmt nur einen der mittelstarken als Sauerstoff an, so beträgt der R-Wert jetzt 22 %.

Im Unterschied zur Cäsiumlage (A) sind die Spiegelbilder nun verschwunden. Mit Hilfe von Differenzfouriersynthesen, das heißt solchen, bei denen der Strukturfaktor F in Gleichung (15) durch $|F_o| - |F_c|$ ersetzt ist, sollten fehlende Atome hervortreten bzw. die Elektronendichte an Stellen verschwinden, an denen richtigerweise Atome sitzen. Mit Hilfe dieser Differenzfouriersynthese kommen die Atomlagen deutlicher zum Vorschein, und so können neue Lagen für die Atome O(10), O(11), C(3) und B(3) gefunden werden. Mit diesen neuen Lagen sinkt der R-Wert auf 17 %.

Da aber immer noch ein Peak in der Umgebung von S(1) übrigbleibt, wird an diese Stelle probehalber ein Sauerstoff-Atom gesetzt. Zusätzlich werden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, und mit diesen Maßnahmen sinkt der R-Wert auf 13 %.

Nun kann noch die Möglichkeit zweier verschiedener Anordnungen

des Schwefels S(1) untersucht werden, indem das zur Probe eingeführte Sauerstoff-Atom durch ein Schwefel-Atom S(1b) ersetzt wird und nun die Besetzungsdichten von S(1a) und S(1b) zur Verfeinerung freigegeben werden. Auch für die zugehörigen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome wird dieser Parameter freigegeben.

Durch Vergleich der F_o - F_c-Liste mit dem Meßprotokoll der AED-Messung werden einige Reflexe aussortiert. Es handelt sich hierbei um 31 Messungen, die jeweils kurz vor dem Nachjustieren des Kristalls erfolgt sind: der Kristall hat sich wahrscheinlich im Laufe der Messung etwas bewegt, daher treffen die Reflexe nicht mehr genau den Detektor, und so kommen fehlerhafte Intensitätsmessungen zustande.

Das Ergebnis dieser Verfeinerungen ist ein R-Wert von 11 %. Die beiden Schwefellagen S(1a) und S(1b) sind nach dem Populationsparameter zu 60 % bzw. 40 %, in Wirklichkeit wahrscheinlich statistisch im Verhältnis 1 : 1, besetzt. Die Ortsparameter von S(1a) bzw. S(1b) sind:

$$x_{S(1a)} = 0{,}157;\ y_{S(1a)} = 0{,}444;\ z_{S(1a)} = 0{,}261$$
$$x_{S(1b)} = 0{,}158;\ y_{S(1b)} = 0{,}384;\ z_{S(1b)} = 0{,}325$$

S(1a) und S(1b) liegen zu beiden Seiten einer Ebene, die aus C(1), C(3) und O(11) gebildet wird, so daß zwei Orientierungen des Moleküls möglich sind. Der Abstand zwischen S(1a) und

S(1b) beträgt 1,37 Å. Bei diesen beiden Anordnungen stimmt jeweils die Lage des "gemeinsamen" Sauerstoffs gut überein, die Lagen der beiden zugehörigen Kohlenstoffatome sind nicht exakt übereinstimmend, lassen sich jedoch nicht auflösen und behalten daher relativ hohe "Temperaturfaktoren".

Schließlich wird die isotrope Extinktion berücksichtigt sowie eine Gewichtung nach (17) eingeführt:

(17)
$$F_o \leq A \qquad w = \left(\frac{F_o}{A}\right)^2$$
$$F_o > A \qquad w = \left(\frac{A}{F_o}\right)^2$$

Nach sechs Zyklen Verfeinerung wird ein R-Wert von 9,9 % erreicht; der gewichtete R-Wert R_w (18) fällt auf 11 %.

(18)
$$R_w = \frac{\sum w\left(|F_o| - |F_c|\right)^2}{\sum w |F_o|^2} \cdot 100\ [\%]$$

F_o = beobachteter Strukturfaktor

F_c = berechneter Strukturfaktor

Der isotrope Extinktionsfaktor hat einen Wert von
$G = (1{,}29 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-4}$ angenommen.

Mit dem Verhältnis Δ/σ_{ESD} ("Parameterschrift") (Δ = Veränderung der Parameter; σ_{ESD} = Standardabweichung) läßt sich der Verfeine-

rungsprozess verfolgen: der durchschnittliche Wert von Δ/σ_{ESD} ändert sich im Zuge der sechs Verfeinerungen von 0,18 auf 0,036 im letzten Verfeinerungszyklus und ist damit zufriedenstellend klein[45]. Die gefundenen Atomkoordinaten sowie die anisotropen Temperaturfaktoren gibt Tab. 3 wieder.

In der Differenzfourieranalyse bleiben einige nicht interpretierbare Peaks mit Elektronendichten von etwa $2e/Å^3$ übrig. Sie können aber in keinen sinnvollen Zusammenhang mit der Struktur gebracht werden.

Wasserstofflagen können nicht bestimmt werden.

Die Fehler, die bei einer Röntgenstrukturanalyse auftreten, können zufälliger oder systematischer Natur sein.

Zufällige Fehler werden strukturanalytisch bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als "geschätzte Standardabweichungen" angegeben (siehe Tab. 3).

Systematische Fehler sind nicht vollständig zu korrigieren, weil sie eine Bandbreite von der Beobachtungsmethode über Strahlenschäden an Kristallen bis hin zum Experimentator haben können[46]. Berücksichtigt wurden bei dieser Strukturanalyse die Absorption und die Extinktion. Als weitere Fehlerquellen müssen Fehler der Atomformfaktorkurven, Fehler durch Bewegung des Kristalls bei der Messung und Fehler durch schlechten Kristallaufbau in Be-

Tabelle 3 Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren in [Å]

(Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Werte. Die Temperaturfaktoren U_{ij} sind mit 100 multipliziert.)

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs	0,3306(1)	0,2524(1)	0,0984(1)	6,8(1)	6,9(1)	3,7(1)	-0,5(1)	2,2(1)	-0,01(6)
S(1a)	0,1568(9)	0,4441(4)	0,2609(7)	6,5(5)	4,1(4)	6,2(5)	-1,3(3)	3,4(4)	-0,8(3)
S(1b)	0,1578(12)	0,3839(5)	0,3251(9)	5,8(7)	4,2(7)	3,8(6)	-0,7(5)	2,5(5)	-0,6(4)
S(2)	0,4623(5)	0,4248(2)	0,9098(4)	5,7(3)	5,3(3)	5,5(3)	0,8(2)	2,7(2)	0,5(2)
O(1)	0,4241(9)	0,2003(4)	0,5643(8)	3,9(5)	4,4(5)	3,7(5)	-1,0(4)	2,0(4)	-0,9(4)
O(2)	0,2640(10)	0,1789(5)	0,3301(8)	4,6(5)	4,2(5)	3,6(5)	-1,5(4)	0,7(4)	-0,7(4)
O(3)	0,2398(11)	0,1032(4)	0,4881(9)	4,5(5)	4,0(5)	3,7(5)	-1,0(4)	1,3(4)	0,3(4)
O(4)	0,2277(9)	0,1890(4)	0,6309(8)	3,0(5)	5,1(5)	3,3(5)	1,0(4)	1,0(4)	1,0(4)
O(5)	0,3898(10)	0,1716(5)	0,8657(8)	4,4(5)	5,5(6)	2,6(4)	1,1(4)	0,6(4)	0,4(4)
O(6)	0,4507(10)	0,1096(5)	0,7155(9)	3,9(5)	4,9(6)	4,4(5)	1,1(4)	1,4(4)	1,1(4)
O(7)	0,4703(13)	0,2607(6)	0,4062(10)	6,3(6)	8,3(8)	4,6(6)	-3,2(6)	2,1(5)	1,0(5)
O(8)	0,0826(12)	0,0856(5)	0,2524(11)	6,2(7)	5,1(6)	6,3(7)	-2,7(5)	2,9(6)	-1,7(5)
O(9)	0,1616(11)	0,2391(5)	0,7865(9)	5,6(6)	7,5(7)	3,3(4)	1,7(5)	2,6(4)	0,5(5)
O(10)	0,6066(12)	0,0925(5)	0,9532(10)	4,7(6)	6,6(7)	5,3(6)	2,8(5)	1,2(5)	1,8(5)
O(11)	0,1232(16)	0,3699(8)	0,1839(12)	9,1(10)	10,5(12)	5,4(8)	-1,7(8)	2,4(7)	-2,9(9)
O(12)	0,5188(13)	0,3641(6)	1,0077(11)	7,5(7)	7,3(7)	5,3(6)	0,3(6)	2,4(6)	1,5(6)
C(1)	0,0129(26)	0,4468(11)	0,3153(26)	10,5(17)	10,4(16)	15,8(23)	-2,0(12)	9,4(16)	-1,1(14)
C(2)	0,6299(18)	0,4484(9)	0,8908(17)	5,1(9)	6,9(10)	7,5(11)	1,4(7)	4,3(9)	0,2(8)
C(3)	0,3236(25)	0,4374(14)	0,3964(27)	7,7(16)	16,5(26)	13,7(23)	-2,8(14)	4,6(15)	-5,7(18)
C(4)	0,3383(22)	0,3890(12)	0,7458(25)	5,1(11)	11,6(18)	11,3(19)	-0,9(11)	1,1(12)	1,2(14)
B(1)	0,3356(18)	0,1505(7)	0,5983(15)	3,2(7)	2,5(6)	4,1(8)	-0,4(6)	0,8(6)	0,5(7)
B(2)	0,3842(17)	0,2131(8)	0,4389(15)	3,0(8)	3,1(8)	4,7(8)	-1,2(6)	1,8(7)	-0,6(7)
B(3)	0,1967(17)	0,1207(8)	0,3614(15)	3,2(8)	5,1(9)	3,7(8)	-1,2(7)	2,1(7)	-1,4(7)
B(4)	0,2604(18)	0,1996(8)	0,7600(15)	3,7(8)	3,6(8)	4,0(8)	-0,1(6)	2,7(7)	-0,3(6)
B(5)	0,4831(17)	0,1232(8)	0,8433(14)	2,9(8)	5,0(9)	3,3(7)	-0,1(7)	1,6(6)	1,2(6)

tracht gezogen werden.

Die Meßfehler bei der Intensitätsmessung sind möglicherweise durch die Skalierung nicht ausreichend berichtigt, und die beiden verschiedenen Schwefelpositionen deuten auf eine gewisse Fehlordnung im Kristall hin. Daher ist der R-Wert von 9,9 % durchaus vertretbar, obwohl Diffraktometermessungen durchaus niedrigere R-Werte liefern können.

4.3.1. Direkte Methoden

Nachdem die Cäsiumlage (A) keine Lösung der Struktur bringt, wird versucht, mit direkten Methoden die Schwierigkeiten zu überwinden. Dabei ermittelt man im zentrosymmetrischen Fall, zu dem die hier vorliegende Raumgruppe $P2_1/a$ zählt, mit statistischen Methoden die Vorzeichen der Phasen[47].

Dazu wird das Cäsium mit seiner "speziellen" Lage nach (19) ausgeschaltet.

(19) $$I_{Rest} = \left(F_o - F_{Cs}\right)^2$$

KF = Korrekturfaktoren

Die gemessene Intensität wird also auf den beobachteten Strukturfaktor F_o umgerechnet, von F_o wird dann der theoretisch berechnete Strukturfaktor des Cäsiums F_{Cs} abgezogen und aus dem so gefundenen neuen Strukturfaktor berechnet sich die neue Intensität I_{Rest}. Ähnlich ging Krogh-Moe[48] zur Berechnung einer Cäsium-Differenz-Fourieranalyse vor. Diese Berechnungen werden mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Rechenprogramms "DIFINT" vorgenommen, das einen neuen Datensatz mit den umgerechneten Intensitäten I_{Rest} liefert.

Die Berechnung eines Höhenliniendiagramms (E-map) zeigt jedoch zu viele Peaks, als daß man eine Struktur erkennen könnte. Die Ursache hierfür dürfte in der großen Ungenauigkeit der Werte von I_{Rest} liegen. Denn nach Subtraktion des starken Streubeitrages F_{Cs} bleiben durchweg nur schwache Intensitäten übrig, die aber mit dem Fehler der beobachteten Intensität behaftet sind, das heißt, der relative Fehler nimmt zu.

Tabelle 4 E-Wert Statistik

	theoretisch zentrisch	theoretisch azentrisch	gefunden
E	0,798	0,886	0,737
(E^2-1)	0,968	0,736	1,120
E^2	1,000	1,000	1,000
E 3,0	0,27 %	0,01 %	0,97 %
E 2,5	1,24 %	0,19 %	2,40 %
E 2,0	4,55 %	1,83 %	6,17 %
E 1,8	7,19 %	3,92 %	8,49 %

Die statistische Verteilung der E -Werte (siehe Tab. 4), die für zentrosymmetrische und azentrische Raumgruppen charakteristische

Werte annimmt, erhält man im Zuge dieser Rechnungen. Stellt man die gefundenen Ergebnisse und die theoretischen Werte[49] nebeneinander, so spricht der Vergleich mehr für die zentrosymmetrische Struktur.

4.4. Beschreibung der Struktur

Bauelemente der Kristallstruktur von $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO sind das Pentaboratanion, das DMSO-Molekül und das Cäsium-Kation (siehe Abb. 9).

Das Anion mit den Koordinaten x, y, z ist mit dem Anion, das durch die Gleitspiegelebene in 1/2 + x, 1/2 - y, z erzeugt wird, durch Wasserstoffbrücken zwischen O(4) - O(7) und O(1) - O(9) verbunden. Dadurch entstehen gewellte Bänder von Pentaboratanionen in der a-c-Ebene. Jeweils oberhalb oder unterhalb eines Anions befinden sich zwei DMSO-Moleküle, deren Sauerstoff-Atome O(12) bzw. O(11) mit O(8) und O(10) der benachbarten Anionen ebenfalls Wasserstoffbrücken bilden. Die Anionenbänder sind also miteinander durch die DMSO-Moleküle verzahnt. An den Wasserstoffbrücken sind damit alle OH-Gruppen des Anions beteiligt.

Zwischen zwei solchen Bändern, und zwar in der Ebene der Bänder, liegt das Cäsium-Kation und ist in dieser Lage von 12 Sauerstoff-

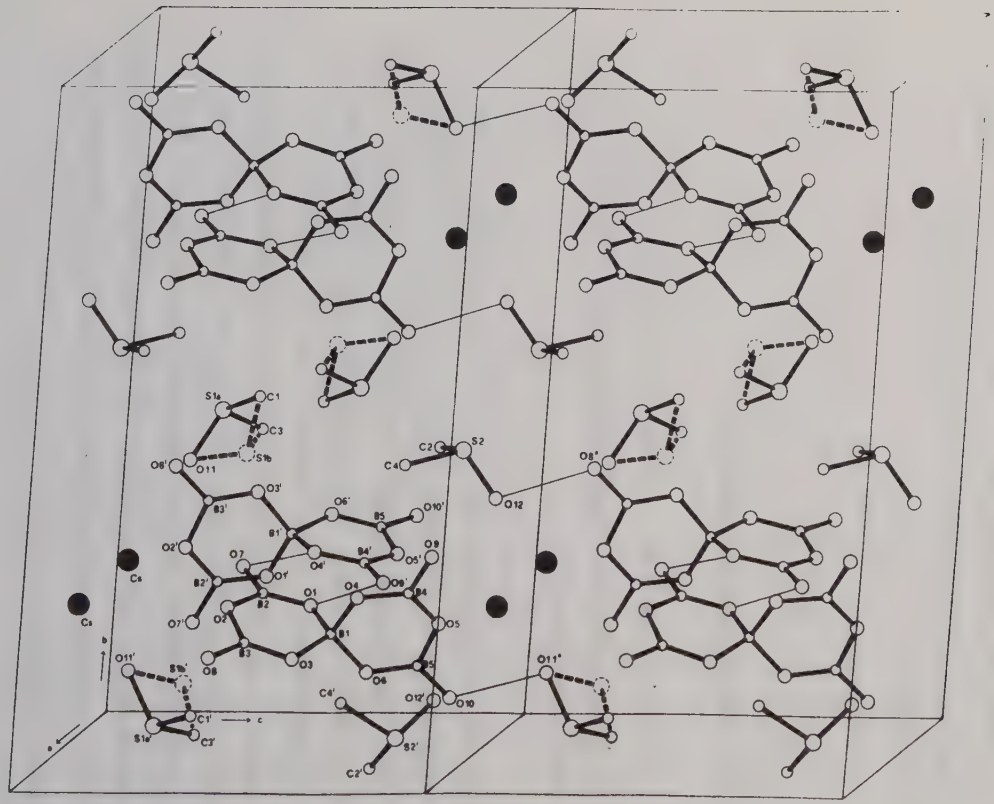


Abb. 9 Darstellung von zwei Elementarzellen
(Zweite Orientierung des einen DMSO-Moleküls gestrichelt dargestellt,
Wasserstoffbrücken sind durch schwache Verbindungslinien angedeutet)

Atomen als nächsten Nachbarn umgeben. Es handelt sich dabei um Brücken-O-Atome der Pentaboratringe, um O-Atome der OH-Gruppen sowie um das O-Atom des DMSO. Auf diese Weise entstehen aus den Bändern Schichten, und wieder neue Schichten werden von Molekülen gebildet, die jeweils aus den allgemeinen Lagen x, y, z und 1/2 + x, 1/2 - y, z einer Elementarzelle durch zentrosymmetrische Operationen hervorgehen. Dadurch liegt die nächste Schicht mit dem Anion über den DMSO-Molekülen der Ausgangsschicht und umgekehrt.

Dieser Aufbau erklärt auch die leichte Spaltbarkeit in (0 1 0), denn in dieser Ebene erstrecken sich die beschriebenen Anion-DMSO-Cs^+-Schichten, zwischen denen nur schwache Bindungskräfte bestehen.

Eine Besonderheit zeigt das pyramidenförmig gebaute DMSO: wie schon in Kapitel 4.3. erwähnt, gibt es zwei Schwefel-Atomlagen von S(1), die man so deuten kann, daß das DMSO-Molekül einmal mit der Spitze (S-Atom) nach oben, ein anderes Mal mit der Spitze nach unten gerichtet sein kann. In der Struktur findet man rein rechnerisch eine Anordnung ähnlich der des anderen DMSO-Moleküls in 60 % aller Fälle und die zweite Möglichkeit zu 40 % (in Abb. 9 und 10 gestrichelt dargestellt), wahrscheinlich aber eine Verteilung im Verhältnis 1 : 1.

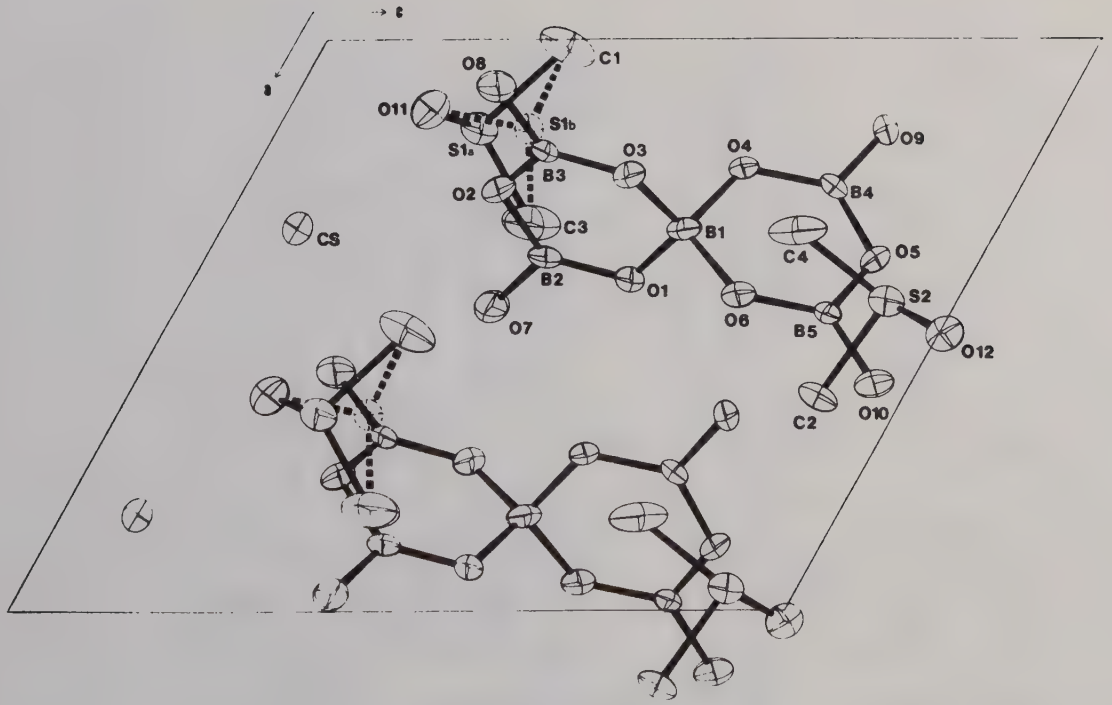


Abb. 10 Darstellung einer halben Elementarzelle, Projektion auf die a-c-Ebene

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Abstände und Winkel im Pentaboratanion

Betrachtet man die B-O-Abstände im Pentaboratanion, so findet man zwei sehr verschiedene Werte. Der durchschnittliche B-O-Abstand bei trigonaler Umgebung des Bors ist 1,37 Å, bei tetraedrischer Umgebung dagegen 1,47 Å. Diese gefundenen Bindungslängen stimmen mit denen anderer Autoren (siehe Tab. 5) gut überein.

Nach Coulson[50] und Coulson und Dingle[51] beträgt die π-Bindungsordnung für Sauerstoff, der mit zwei Bor-Atomen in trigonalem Zustand ($B\text{-}O^{b}$) 0,447, bzw. für Sauerstoff, der mit nur einem Bor-Atom in trigonalem Zustand ($B\text{-}O^{nb}$) gebunden ist, 0,512. Daraus sollten unterschiedliche Bindungsabstände für die beiden trigonalen $B\text{-}O^{b}$- und $B\text{-}O^{nb}$-Abständen folgen, falls nicht Packungseffekte im Kristall Einfluß auf die Abstände nehmen. Denn diese Berechnung der π-Bindungsordnungen ist ja für das ungestörte Anion durchgeführt worden. Beim $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO wird durchschnittlich für $B\text{-}O^{b}$ 1,39 Å, für $B\text{-}O^{nb}$ 1,37 Å in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen gefunden (Vergleich mit anderen Verbindungen siehe Tab. 5).

Tabelle 5 Durchschnittliche Bindungslängen in [Å] und Koordinationszahlen des Kations (KZ) in Boraten

	KZ	B-Ob	B-Onb	B-O trig.	B-O tetr.	O-O-Abstände in H-Brücken	Kation-O-Abstände
Inselpentaborate							
$Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3\ H_2O$ [3]	6	1,383	1,361	1,369	1,468	2,68 - 2,85	2,39 - 3,00
$K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\ H_2O$ [4,5]	8	1,372	1,352	1,359	1,478	2,67 - 2,83	2,82 - 3,03
$\beta\text{-}NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2\ H_2O$ [6]	8	1,379	1,356	1,364	1,479	2,67 - 2,93	2,94 - 3,02
$Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO	12	1,39	1,37	1,37	1,47	2,70 - 2,76	3,12 - 3,99
Cäsiumborate							
$Cs[B(OH)_4] \cdot 2\ H_2O$ [10]	8	-	-	-	1,46	-	3,50
$Cs_2O \cdot 3\ B_2O_3$ [11]	10	1,398	1,353	1,368	1,473	-	3,03 - 4,06
$Cs_2O \cdot 9\ B_2O_3$ [12]	10	-	-	1,35	1,44	-	3,14 - 3,40
andere vernetzte Pentaborate							
$K_2[B_5O_8(OH)] \cdot 2\ H_2O$ [52]	8	1,401	1,359	1,370	1,483	2,74 - 3,02	2,77 - 2,89
$\alpha\text{-}K_2O \cdot 5\ B_2O_3$ [53]	8	1,38	1,35	1,37	1,47	-	2,77 - 3,14
$NH_4[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$ [7]	7	1,392	1,358	1,373	1,466	2,70 - 2,89	2,86 - 3,05
$(NH_4)_3[B_{15}O_{20}(OH)_8] \cdot 4\ H_2O$ [8]	9	1,391	1,347	1,366	1,473	2,58 - 2,92	2,93 - 3,37
$Na_2[B_5O_8(OH)] \cdot ?\ H_2O$ [9]	8	1,391	1,363	1,365	1,475	3,25	2,38 - 3,10

Die Möglichkeit eines π-Elektronensystems wird durch die Planarität der B_2O_5-Gruppen des Anions bestätigt (siehe Tab. 6). Die B_2O_5-Ebenen I und II schneiden sich unter einem Winkel von 88,1°, der Winkel O(2) - B(1) - O(5) beträgt 160,8°.

Tabelle 6 Ebenen im Pentaboratanion

Atome der Ebene I	Abweichung von der Ebene in Å	Atome der Ebene II	Abweichung von der Ebene in Å
B(1)	0,10	B(1)	0,11
B(4)	0,01	B(2)	0,03
B(5)	0,01	B(3)	-0,02
O(4)	0,04	O(1)	-0,01
O(5)	0,10	O(2)	0,12
O(6)	0,11	O(3)	-0,15
O(9)	0,05	O(7)	-0,09
O(10)	0,001	O(8)	0,01

Der gefundene durchschnittliche Winkel (siehe Tab. 7) um tetraedrisches Bor beträgt 109,5° und entspricht damit dem idealen Tetraederwinkel. Die Winkel am Bor mit trigonaler Umgebung betragen theoretisch 120,0°. Es fällt jedoch auf, daß einzelne Winkel verkleinert sind: So sind die Winkel O(5) - B(5) - O(10), O(5) - B(4) - O(9) und O(2) - B(3) - O(8), O(2) - B(2) - O(7) sowie B(2) - O(2) - B(3) und B(4) - O(5) - B(5) durchweg kleiner als 120°. Die ersten beiden liegen bei 116°, die zweiten bei 114° sowie die dritte Gruppe bei 115° bis 118°.

Die Ursache hierfür dürfte in der Wechselwirkung der Sauerstoff-Atome O(5), O(6), O(7) und O(9) mit dem Cs-Kation liegen, was auch für

Tabelle 7 Atomabstände in [Å] und Winkel in [°]

(Standardabweichungen betragen für B-O und S-C 0,02 Å, für S-O, S-S und O-O 0,01 Å; die Abweichungen für die Winkel sind jeweils angegeben)

B(2) - O(1)	1,33	O(1) - B(2) - O(2)	124,4 ± 1,4
B(2) - O(2)	1,38	O(1) - B(2) - O(7)	121,9 ± 1,1
B(2) - O(7)	1,40	O(2) - B(2) - O(7)	113,6 ± 1,4
B(3) - O(2)	1,42	O(2) - B(3) - O(3)	122,5 ± 1,1
B(3) - O(3)	1,35	O(2) - B(3) - O(8)	114,1 ± 1,3
B(3) - O(8)	1,37	O(3) - B(3) - O(8)	123,4 ± 1,5
B(4) - O(4)	1,38	O(4) - B(4) - O(5)	122,3 ± 1,5
B(4) - O(5)	1,35	O(4) - B(4) - O(9)	121,2 ± 1,0
B(4) - O(9)	1,36	O(5) - B(4) - O(9)	116,5 ± 1,4
B(5) - O(5)	1,40	O(5) - B(5) - O(6)	120,2 ± 1,0
B(5) - O(6)	1,38	O(5) - B(5) - O(10)	116,7 ± 1,4
B(5) - O(10)	1,37	O(6) - B(5) - O(10)	123,0 ± 1,5
B(1) - O(1)	1,46	O(1) - B(1) - O(3)	111,7 ± 1,4
B(1) - O(3)	1,46	O(1) - B(1) - O(4)	108,7 ± 1,0
B(1) - O(4)	1,47	O(1) - B(1) - O(6)	109,2 ± 1,0
B(1) - O(6)	1,48	O(3) - B(1) - O(4)	108,7 ± 1,1
		O(3) - B(1) - O(6)	109,2 ± 0,9
		O(4) - B(1) - O(6)	109,3 ± 1,4
S(1a)- S(1b)	1,37	O(11)- S(1a)- C(1)	104,1 ± 1,0
S(1a)- O(11)	1,62	O(11)- S(1a)- C(3)	107,3 ± 1,3
S(1a)- C(1)	1,78	C(1) - S(1a)- C(3)	103,2 ± 1,5
S(1a)- C(3)	1,59		
S(1b)- O(11)	1,52	O(11)- S(1b)- C(1)	107,7 ± 1,2
S(1b)- C(1)	1,80	O(11)- S(1b)- C(3)	106,0 ± 1,5
S(1b)- C(3)	1,72	C(1) - S(1b)- C(3)	97,5 ± 1,2
S(2) - O(12)	1,52	O(12)- S(2) - C(2)	106,2 ± 0,8
S(2) - C(2)	1,79	O(12)- S(2) - C(4)	107,3 ± 0,9
S(2) - C(4)	1,80	C(2) - S(2) - C(4)	97,3 ± 1,1
O(7) - O(4)'	2,72		
O(1) - O(9)'	2,70		
O(8) - O(12)"	2,69		
O(11)- O(10)"	2,76		

O(8) und O(10) gilt, jedoch wirken sich bei diesen beiden Sauerstoff-Atomen auch die Wasserstoffbrücken aus. Sehr kurze Entfernungen bestehen zwischen O(2), O(7), O(5), O(9) und dem Cäsium-Atom; zwischen O(10) und O(11) (DMSO) bzw. O(8) und O(12) (DMSO) bestehen Wasserstoffbrücken. Das Pentaborat ist also unter dem Einfluß des Cäsiums und der Wasserstoffbrücken zum DMSO etwas in die Länge gezogen, wodurch die Winkelverkleinerungen zustande kommen.

Auch die etwas größeren B-O-Abstände (siehe Tab. 7) B(3) - O(2) von 1,42 Å und B(5) - O(5) von 1,40 Å gegenüber dem durchschnittlichen Wert von 1,37 Å werden durch den Einfluß der Cs-O-Koordination auf O(9)" und O(5)" bzw. O(2) und O(7) hervorgerufen, während das Cs'-Atom auf O(10)" bzw. O(8) einwirkt. Denn durch die relativ kleinen Cs-O(9)", Cs-O(5)"-Abstände mit 3,15 Å und 3,39 Å bzw. die Cs-O(7), Cs-O(2)-Abstände mit 3,12 Å und 3,36 Å werden die Atome in Richtung auf das Cs-Kation gezogen (siehe auch Richtung der Schwingungsellipsoide von O(2) und O(5) in Abb. 11), während die Cs'-O(10)", Cs'-O(8)-Abstände von mittlerer Größe einen Zug in Richtung Cs' verursachen. Die relativ großen Abstände von Cs'-O(5)", Cs'-O(2) mit 3,99 Å und 3,88 Å können dagegen keinen oder nur geringen Einfluß ausüben (siehe Abb. 12).

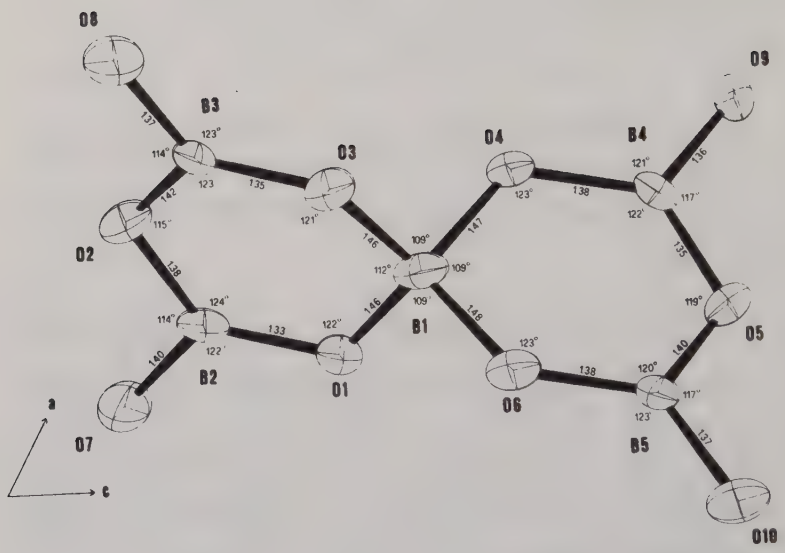


Abb. 11 Darstellung des Anions, Projektion auf die a-c-Ebene
(Die Standardabweichungen der Winkel betragen 1°,
die der Abstände 0,01 bis 0,015 Å)

5.2. Wasserstoffbrücken

Obwohl keine Wasserstoff-Atomlagen bestimmt werden konnten, ließ sich aus den intermolekularen Abständen zwischen Sauerstoff-Atomen von OH-Gruppen zu anderen Acceptoren auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

Als Acceptoren kommen hier nur vier Sauerstoff-Atome in Frage, die Abstände von 2,69 Å bis 2,75 Å zu Sauerstoff-Atomen von OH-Gruppen haben. Dies ist der Bereich der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, die häufig gefunden wurden[54]. W.H. Zachariasen gab die O-O-Entfernungen in Wasserstoffbrücken verschiedener Borsäuren und Borate mit 2,49 Å bis 2,72 Å an[55] (siehe Tab. 8).

Tabelle 8 Wasserstoffbrücken in Borsäuren und Boraten (Nach Zachariasen[55])

	O--O-Mittelwert in [Å]	Bereich in [Å]
H_3BO_3	2,720	2,707 - 2,734
β-HBO_2	2,681	2,676 - 2,685
γ-HBO_2	2,486	-----
$KB_5O_8 \cdot 4\ H_2O$	---	2,661 - 2,920
$KB_4O_7 \cdot 4\ H_2O$	---	2,65 - 3,14

Nach Vinogradov und Linell[56] beträgt der durchschnittliche O-O-Abstand (2,72 $\pm$ 0,04) Å. Die Werte für kristallwasserhaltige Verbindungen liegen allerdings höher (siehe Tab. 5).

Die Wasserstoffbrücken in $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO bestehen zum einen

zwischen O(7) und O(4) bzw. O(9) und O(1) mit (2,72 ± 0,01) Å bzw. (2,70 ± 0,01) Å, zum anderen zwischen O(10) und O(11) bzw. O(8) und O(12) mit (2,69 ± 0,01) Å bzw. (2,75 ± 0,01) Å. Die Bindungen O(7) - O(4) und O(9) - O(1) stellen die Verbindung der Anionen untereinander dar. Diese beiden Bindungen verlaufen nahezu parallel (siehe Abb. 12), und so kann man die beiden Brücken als "cooperative H-bonding"[56] ansehen. Diese Art der Wasserstoffbrücken ist wesentlich stabiler als eine einfache Wasserstoffbrückenbindung.

O(11) und O(12) sind Sauerstoffatome des DMSO, die über H-Brükken dieser Atome in der Struktur fixiert sind. Hier bestätigen sich die aufgrund der S-O-Bandenverschiebung im IR-Spektrum vermuteten Bindungsverhältnisse. Auch Tamres und Searles[57] charakterisieren Sulfoxide als starke Wasserstoffbrückenbildner und geben im IR-Spektrum eine Bandenverschiebung von 20 cm^{-1} der S-O-Valenzschwingung an, wenn man von DMSO-CCl_4-Lösung auf DMSO-$CHCl_3$-Lösung übergeht. Nun ist $CHCl_3$ kein guter Protonendonator, und die Wasserstoffbrückenbindung wird nur schwach sein. Im Cäsiumpentaborat hingegen liegt das DMSO im Kristallverband gebunden vor: Wasserstoffbrücke und Sauerstoff-Cäsium-Bindung bewirken in diesem Fall eine Bandenverschiebung von 16 cm^{-1} (siehe Tab. 2).

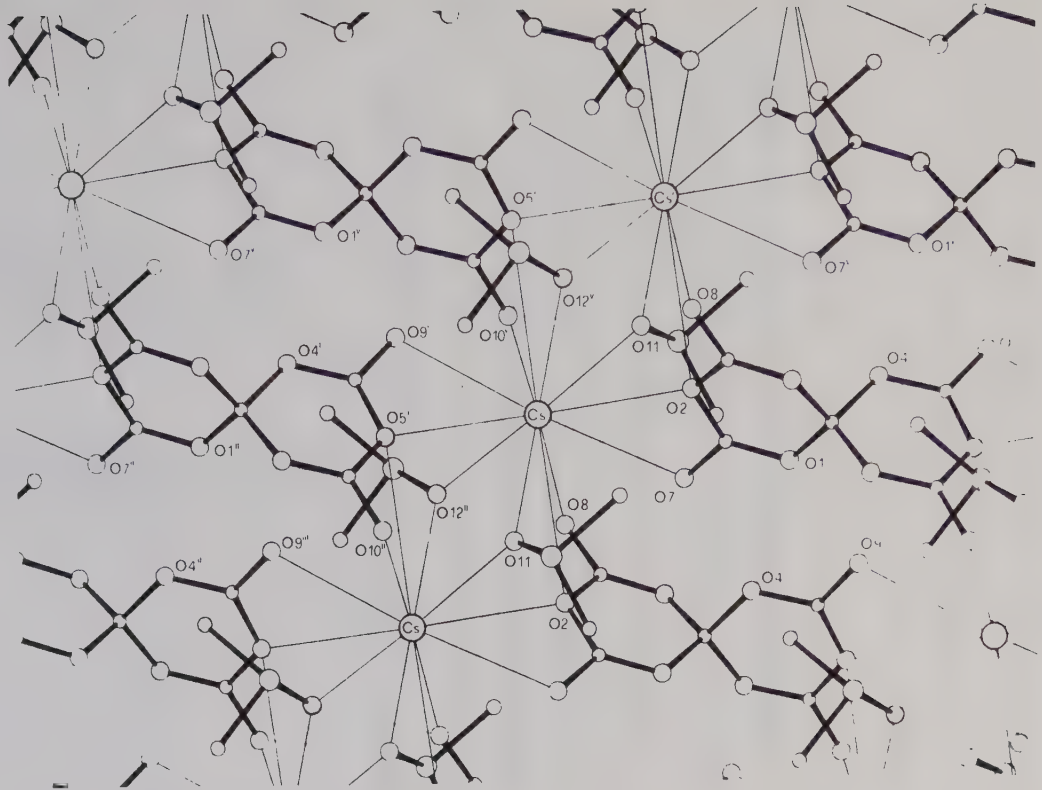


Abb. 12 Darstellung der Wasserstoffbrücken (---) und der Koordination des Cäsiums (— -), Projektion einer Schicht auf die a-c-Ebene
(Atome in x, y, z = ohne Index; " - Atome in 1/2 + x, 1/2 - y, z = '; "'; v; v")

5.3. Koordination des Cäsiums

In den "International Tables for X-Ray Crystallography" findet man für Cs^+ mit der Koordinationszahl 12 einen durchschnittlichen Cs-O-Abstand von 3,37 Å mit einem Bereich von 3,28 Å bis 3,42 Å[58].

Reiht man die Cs-O-Abstände bei der vorliegenden Struktur nach steigender Entfernung auf (siehe Tab. 9), so findet man einen deutlichen Sprung nach dem zwölften Sauerstoff-Atom von 3,99 Å auf 4,83 Å. Außerdem liegt auch der Cs^+-Cs^+-Abstand mit 4,80 Å in diesem Bereich, und so wird dieser Wert als Grenze der Koordinationssphäre angesehen. Die Koordinationszahl des Cs^+ im $Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2$ DMSO beträgt also 12, wobei der durchschnittliche Cs-Abstand zu 3,49 Å mit einem Bereich von 3,12 Å bis 3,99 Å gefunden wird.

Tabelle 9 Cäsium - Sauerstoff - Abstände in [Å] nach Länge geordnet
(Standardabweichung 0,01 Å)

Cs^+- O (7)	3,12
- O (9)"	3,15
- O(12)^V	3,29
- O (2)	3,36
- O (5)"	3,39
- O(11)'	3,40
- O(12)"	3,45
- O(11)	3,46
- O(10)^V	3,56
- O (8)'	3,79
- O (2)'	3,88
- O (5)^V	3,99
- O (8)	4,83
- O(10)"	4,87
- O (6)"	4,88
- O (3)	5,07

Diese Koordinationsabstände wurden größenordnungsmäßig auch beim $Cs[B(OH)_4] \cdot 2\ H_2O$[10] mit durchschnittlich 3,50 Å oder beim $Cs_2O \cdot 3\ B_2O_3$[11] mit dem Bereich 3,03 Å bis 4,06 Å angegeben, wobei die entsprechenden Koordinationszahlen 8 und 10 waren (siehe Tab. 5). Die in den "International Tables" für Cs^+ angegebenen Werte sind nicht repräsentativ, denn diesen Angaben liegen nur zwei ältere Struktur-Untersuchungen zugrunde.

Der nach Shannon und Prewitt[59] berechnete Cs^+-O-Abstand auf der Grundlage der "effective ionic radii"-Methode für eine 12-fache Sauerstoffkoordination beträgt 3,23 Å und weicht damit von den meistens gefundenen Werten ab. Dabei muß aber in Betracht gezogen werden, daß die im $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2$ DMSO zur Koordination verwendeten Sauerstoff-Atome zu großen, sperrigen Molekülen gehören, die überdies durch Wasserstoffbrücken Aggregate bilden. So ist es für die Sauerstoffatome unmöglich, kleinere Abstände zum Cäsium einzugehen.

5.4. Das DMSO-Molekül

Die Ergebnisse dieser Strukturuntersuchung im Hinblick auf das DMSO entsprechen den Angaben anderer Autoren (siehe Tab. 10).

Tabelle 10 Abstände d in [Å] und Winkel in [°] im DMSO mit Standardabweichungen

(In Klammern angegebene Werte beziehen sich auf die letzten Stellen)

		d(S - O)	d(C - S)	C - S - C	C - S - O
Bastiansen, Viervoll[60]	freies DMSO	1,47	1,82	100 ± 5	107 ± 5
Allen, Sutton[61]	freies DMSO	1,47(4)	1,84(4)	----	106 ± 6
Diese Arbeit		1,52(1)	1,79(2)	97,3 ± 0,8	106,7 ± 1,0

Lediglich der S-O-Abstand weicht etwas ab, was nur eine Folge der koordinativen Bindung zum Cäsium-Atom bzw. der Wasserstoffbrückenbindung sein kann. Allerdings sind die Abweichungen in Anbetracht der angegebenen Fehler nur gering.

Das DMSO-Molekül mit statistisch verteilter Anordnung der DMSO-Pyramide liefert ungenauere Abstände, denn die Kohlenstoff-Atome C(1) und C(3) sowie das Sauerstoff-Atom O(11) treffen in beiden Lagen nicht exakt aufeinander, und so finden sich für diese Atome zu große Temperaturfaktoren (siehe Tab. 11). Deshalb werden nur die Abstände und Winkel des mit einem * gekennzeichneten DMSO-Moleküls als verläßlich angesehen.

Tabelle 11 Temperaturfaktoren U_{11}, U_{22} und U_{33} in [Å] einiger Atome des DMSO

(Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Werte)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}
O(11)	0,091(11)	0,105(12)	0,054(8)
O(12)*	0,075(7)	0,073(7)	0,053(6)
C(1)	0,105(16)	0,104(16)	0,157(22)
C(3)	0,077(16)	0,165(26)	0,136(23)
C(2)*	0,051(9)	0,069(10)	0,075(11)
C(4)*	0,051(11)	0,116(18)	0,113(19)

Eine Erklärung für die Verschiebung der S-O-Frequenz im IR-Spektrum ist nicht eindeutig möglich, denn die Schwefel-Atome sind nicht an der Koordination beteiligt, was die leichte Erhöhung der Schwingungsfrequenz verursachen könnte. Es scheint also hier die Kopplung von Oszillatoren für die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen verantwortlich zu sein, obwohl eine Koordination über das Sauerstoff-Atom, wie im vorliegenden Fall, auch den gegenteiligen Effekt haben kann.

5.5. Aufbau der Struktur

Die bisher untersuchten Pentaborate, die Kristallwasser enthalten, sind im Strukturaufbau von Wasserstoffbrückenbindungen beherrscht, welche das Wasser zu den Anionen sowohl als Protonendonator als auch als -acceptor ausbilden kann. Daneben gibt es auch Brückenbindungen der Anionen untereinander, an denen die B-OH-Gruppen beteiligt sind. Die Kationen werden jeweils durch Sauerstoffatome der Ringe und der Wassermoleküle umgeben.

Im Gegensatz dazu ist das Cäsiumpentaboratgerüst auf die Wasserstoffbrücken der B-OH-Gruppen angewiesen, die hier ausschließlich Protonendonatoren sind, weil das DMSO kein Proton für eine Brückenbindung liefern kann. Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zum einen unter den Anionen, wobei Acceptoren Ringsauerstoff-Atome sind, zum anderen zu den DMSO-Molekülen mit den DMSO-Sauerstoff-Atomen als Protonenacceptoren.

Das Cäsium-Atom kann sein Bedürfnis nach hoher Sauerstoffkoordination in der untersuchten Struktur nur dadurch befriedigen, daß es sich mit vier Anionen und vier DMSO-Molekülen umgibt. Beim kristallwasserhaltigen Na-, K- und NH_4-Pentaborat genügen zwei bis drei Anionen und ebensoviele Wassermoleküle, um die angestrebten Koordinationszahlen zu erreichen. So ist das Cäsium etwa in der Ebene der vier Anionen und DMSO-Moleküle zwischen den Anion- und DMSO-Blöcken eingelagert. Dabei dürfte auch die Größe des Cäsium-Kations eine Rolle spielen.

Im Gegensatz zum Cäsiumpentaborat sind bei den anderen Pentaboraten Kationen und Anionen in der Struktur so verteilt, daß sich keine Zonen von schweren oder leichten Atomen bilden können.

Das Cäsium-Kation scheint also eine Koordinierung mit vielen Sauerstoff-Atomen gegenüber einer geringeren Entfernung (Cs-B-Abstand 5,69 Å) zum vierbindigen Bor vorzuziehen. Denn stellt man sich das Kation zwischen zwei Pentaborat-Anionen vor, so hat es dort sicher weniger Sauerstoff-Atome zur Verfügung. Eine solche Anordnung findet man aber beim Kalium-Kation in der Verbindung $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2\ H_2O$[5]. In dieser Struktur sitzt auch das Kristallwasser zwischen den Anionen und dient so zur Koordinierung des Kaliums (K-B-Abstand 3,65 Å).

5.6. Die thermische Bewegung der Atome und Moleküle

Die Eigenwerte der thermischen Schwingungsellepsoide (RMS-Werte) sind in Tabelle 12 angegeben. Außerdem werden die Winkel zwischen den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide und einem cartesischen Bezugssystem, bestehend aus den Achsen a, b, und c*, aufgeführt und damit die Richtungen der verschiedenen Schwingungshauptachsen beschrieben.

Bei der Mehrzahl der Atome liegt die größte oder zweitgrößte Auslenkung mehr in Richtung b-Achse als in Richtung der anderen

Tabelle 12 Thermische Bewegung der Atome[36)]

Atom	Hauptachsen	RMS-Werte in [Å]	Winkel zum Bezugssystem in [°] a	b	c*
O (1)	1	0,230	66,1	141,9	62,2
	2	0,192	32,2	82,6	121,1
	3	0,173	69,7	52,8	44,1
O (2)	1	0,267	25,2	110,5	104,1
	2	0,215	83,2	40,9	130,1
	3	0,153	65,8	56,3	43,6
O (3)	1	0,254	33,1	60,9	75,8
	2	0,188	87,4	113,3	23,5
	3	0,180	57,1	39,1	71,3
O (4)	1	0,236	98,9	156,8	111,3
	2	0,209	147,5	93,9	58,1
	3	0,149	120,7	67,1	140,1
O (5)	1	0,262	142,2	127,1	83,9
	2	0,223	122,8	39,7	70,3
	3	0,151	106,5	78,0	159,3
O (6)	1	0,242	79,8	135,6	132,6
	2	0,233	31,1	63,2	75,3
	3	0,170	60,9	122,3	46,3
O (7)	1	0,349	130,7	41,5	83,0
	2	0,215	108,5	97,2	160,1
	3	0,182	133,5	130,6	71,4
O (8)	1	0,290	48,6	129,6	66,8
	2	0,258	55,4	85,2	145,0
	3	0,168	60,7	40,0	65,3
O (9)	1	0,291	61,5	30,9	79,2
	2	0,215	42,0	120,6	64,3
	3	0,164	62,1	93,9	151,8
O(10)	1	0,295	131,8	137,9	94,0
	2	0,271	120,9	67,1	40,1
	3	0,151	122,8	57,0	129,8
B (1)	1	0,246	137,7	76,1	51,0
	2	0,170	126,5	78,1	141,0
	3	0,152	108,4	161,6	90,6
B (2)	1	0,222	102,4	101,6	17,2
	2	0,202	135,6	45,6	90,8
	3	0,136	131,7	133,2	107,2
B (3)	1	0,245	79,5	147,0	59,1
	2	0,169	85,1	120,3	149,2
	3	0,159	11,6	78,5	91,2

Tabelle 12 Thermische Bewegung der Atome[36] (Fortsetzung)

Atom	Hauptachsen	RMS-Werte in [Å]	Winkel zum Bezugssystem in [°] a	b	c*
	1	0,212	113,1	71,7	149,8
B (4)	2	0,189	104,7	160,1	103,1
	3	0,149	152,1	82,6	63,3
	1	0,241	104,1	29,0	65,3
B (5)	2	0,174	131,5	80,5	137,0
	3	0,151	135,2	117,1	57,4
	1	0,267	46,0	113,6	53,3
S(1a)	2	0,241	50,2	91,8	140,1
	3	0,188	71,0	23,7	76,4
	1	0,246	152,6	72,2	110,0
S(1b)	2	0,206	115,4	144,8	67,3
	3	0,182	99,4	60,7	31,1
	1	0,252	133,4	128,0	112,7
S (2)	2	0,237	127,7	78,1	40,2
	3	0,216	113,0	40,5	121,2
	1	0,344	85,6	155,7	66,1
O(11)	2	0,327	5,4	87,4	94,8
	3	0,201	86,7	65,8	24,4
	1	0,298	36,2	121,2	106,4
O(12)	2	0,277	53,8	44,9	67,3
	3	0,213	90,0	118,4	28,4
	1	0,406	77,9	103,4	18,2
C (1)	2	0,325	73,2	156,0	106,7
	3	0,245	20,9	70,5	97,2
	1	0,282	108,6	128,0	136,1
C (2)	2	0,266	100,8	134,7	46,7
	3	0,173	158,3	69,3	83,6
	1	0,460	98,8	140,0	51,1
C (3)	2	0,329	129,1	56,3	57,2
	3	0,262	139,8	108,9	123,9
	1	0,404	53,5	112,9	134,7
C (4)	2	0,328	79,6	23,5	110,8
	3	0,219	38,4	85,2	52,0
	1	0,278	146,4	56,8	94,6
Cs	2	0,257	123,0	146,8	93,9
	3	0,190	96,0	90,7	6,0

Achsen (außer O(3), O(8), B(1), B(2), S(1a), S(2) und O(6), O(12), C(2) mit ca. 45° zur b-Achse), die der kleinsten in a- oder c*-Richtung (außer O(3), O(6), O(7), O(8), O(10), B(1), B(2), S(1a), S(2)). Vergleicht man die hier gefundenen durchschnittlichen maximalen Werte der Auslenkung mit denen von $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2\ H_2O$[5] und β-$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2\ H_2O$[6], so zeigen sich beim Cäsiumpentaborat etwa um 10 - 25 % größere Werte.

Es ist deshalb auch eine gewisse Variation der Abstände der Cäsiumpentaborat-Schichten denkbar. Eine leichte Fehlordnung in den Abständen der Schichten könnte die größeren Eigenwerte der Schwingungsellipsoide erklären. Auch die verschiedenen Orientierungen des DMSO-Moleküls werden durch unterschiedliche Abstände der Anionen möglich. Denn eine Anordnung, bei der die Spitze der DMSO-Pyramide von der Boratringebene fort zeigt, braucht mehr Platz als der umgekehrte Fall. Makroskopisch äußert sich der Sachverhalt in der Länge der Gitterkonstanten b, die fast den doppelten Wert der übrigen Gitterkonstanten erreicht, auffällig ist auch die leichte Spaltbarkeit in der Ebene senkrecht zur b-Achse.

In dieser Fehlordnung liegt wahrscheinlich auch die Ursache für den erreichten R-Wert, wie in Kapitel 4.3. schon vermutet wird.

Da die meisten Atome des Anions O(1) bis O(10) bzw. B(2) bis B(5) angenähert in Richtung b-Achse schwingen, geschieht damit diese Bewegung in Richtung der Normalen der Ringebenen, denn

diese Ringe liegen etwa in der a-c-Ebene. Sollte der "Fehlordnungseffekt" bei den Eigenwerten der Schwingungsellipsoide diese Schwingungsrichtung überdecken, so ist jedenfalls die Richtung der Schwingung sicher, denn sonst müßten ja die anderen Hauptachsen größere Werte zeigen. Auch bei den Strukturuntersuchungen des $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2\ H_2O$[4) 5)] und des β-$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2\ H_2O$[6)] zeigt sich eine Bevorzugung der Richtung parallel zur Normalen der Anionenebenen bei den Schwingungen der Ringatome. Dagegen bewegt sich das tetraedrische Bor-Atom B(1) hauptsächlich in der a-c-Ebene.

Die Sauerstoff-Atome der OH-Gruppen O(7) bis O(10) und das des einen DMSO-Moleküls O(12) besitzen die größten RMS-Werte aller vorhandenen Sauerstoff-Atome. Auch die Methylgruppen, charakterisiert durch C(2) und C(4), können unbehindert starke Schwingungen ausführen. Die Atome des anderen DMSO-Moleküls O(11), C(1), C(3), S(1a) und S(1b) liefern, - wie schon beschrieben -, ungenaue Ergebnisse. Die RMS-Werte des Schwefel-Atoms S(2) liegen in der Größenordnung der Ringsauerstoff-Atome, während das Cäsium-Kation fast die Werte der OH-Sauerstoff-Atome erreicht.

Die Bewegungen von Molekülen können mit dem "rigid-body"-Modell nach D. W. J. Cruickshank[63)] und V. Shomaker und K. N. Trueblood[36)] berechnet werden. Dazu werden die anisotropen Temperaturfaktoren benutzt, da diese auch Anteile der Molekülbewegung enthalten.

Die Ergebnisse sind in Tab. 13 festgehalten. Es handelt sich um Translationsbewegungen (RMS-Wert) der Moleküle entlang dreier Hauptachsen, deren Richtung im Kristall durch die jeweiligen Winkel zum cartesischen Bezugssystem a, b, c* angegeben sind, und um Librationsschwingungen, wobei die Richtung der Hauptachse des Librationsellipsoids ebenfalls durch Winkel zum Bezugssystem bestimmt wird. Molekülschwerpunkte bei der Berechnung sind beim Pentaboratanion das B(1)-Atom, bei den DMSO-Molekülen die Sauerstoff-Atome O(11) bzw. O(12).

Tabelle 13 Molekülbewegungen

	Hauptachsen	RMS-Werte in [Å]	Winkel zum Bezugssystem in [°] a	b	c*
Translation Pentaboratanion	1	0,253	36,6	118,5	69,1
	2	0,207	54,9	38,6	75,5
	3	0,163	81,0	113,9	25,9
		Winkel in [°]			
Libration Pentaboratanion	1	4,78	79,5	98,2	166,7
	2	0,97	69,6	20,8	93,6
	3	0,53	21,1	106,8	77,7
		RMS-Werte in [Å]			
Translation DMSO I O(11),S(1a),C(1),C(3)	1	0,379	70,6	146,0	63,3
	2	0,322	21,0	77,1	106,3
	3	0,145	82,4	59,1	32,0
Translation DMSO II O(12),S(2),C(2),C(4)	1	0,303	96,9	37,1	53,8
	2	0,290	171,7	87,3	97,8
	3	0,210	94,6	127,0	37,3

Das Pentaboratanion zeigt den größten RMS-Wert etwa in Richtung der a-Achse, den zweitgrößten in Richtung b-Achse und den kleinsten in Richtung c*-Achse. Das Anion schwingt demnach überwiegend in der Ebene und damit in Richtung der Anionenketten, die ja durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (siehe Abb. 10 und 12), und senkrecht aus dieser Ebene heraus, falls nicht variable Abstände der Schichten die Schwingung in b-Richtung vortäuschen. Stark eingeschränkt ist die Bewegungsmöglichkeit des Anions, wie zu erwarten ist, zwischen den Cäsium-Atomen in Richtung der c*-Achse. Die Vorliebe für die Nähe der b-Achse als Schwingungsrichtung ist verständlich, denn in dieser Richtung wirken die geringsten Kräfte unter den Bausteinen der Struktur, die ja in Ebenen senkrecht zur b-Achse angeordnet sind.

Die Hauptachse des Librationsellipsoids mit dem größten Auslenkwinkel liegt fast parallel zur c*-Achse: diese Achse entspricht damit der Längsachse des Anions O(2) - B (1) - O(5) (siehe Abb. 10). Die übrigen beiden Hauptachsen, die etwa parallel der b- und a-Achse verlaufen, weisen wesentlich kleinere Winkel auf. Die beiden DMSO-Moleküle bewegen sich in Richtung der b-Achse, also senkrecht zu den Anion-Ebenen, und in Richtung der a-Achse. Aus der Größe der RMS-Werte geht die stärkere Bewegungsmöglichkeit des DMSO, verglichen mit der des Anions, hervor. So werden auch hier die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten des DMSO erklärt.

6. Zusammenfassung

Es wird kristallwasserfreies, strukturwasserhaltiges Cäsiumpentaborat hergestellt, aus dem durch Umkristallisieren in DMSO zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstehen. Diese Kristalle werden quantitativ analysiert, wobei ein Gehalt von zwei DMSO-Molekülen pro Cäsiumpentaborat festgestellt wird. Zusätzliche Charakterisierung der Zusammensetzung des Pentaborats erfolgt durch IR-Spektren.

Anschließende röntgenographische Einkristalluntersuchungen ergeben, daß die Substanz $Cs[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2$ DMSO im monoklinen System $P2_1/a$ (Nr. 14)[21] mit den Gitterkonstanten
$a = (9{,}593 \pm 0{,}002)$ Å, $b = (19{,}179 \pm 0{,}004)$ Å und
$c = (11{,}585 \pm 0{,}002)$ Å, sowie $\beta = (119{,}99 \pm 0{,}002)^\circ$ kristallisiert.

Die Röntgenstrukturanalyse wird durch die spezielle Lage des Cäsiums erschwert, kann jedoch mit Hilfe der Patterson- und Schweratommethode gelöst werden. Es wird ein konventioneller R-Wert von 9,9 % und ein gewichteter R-Wert von 11,0 % erreicht.

Der Strukturaufbau ist, abweichend von anderen Pentaboratstrukturen, durch Wasserstoffbrückenbindungen bedingt, die von den vier Pentaborat-OH-Gruppen gebildet werden. Diese Wasserstoffbrücken bestehen zwischen Pentaboratanionen, wodurch Bänder entstehen, sowie zwischen Pentaboratanion und DMSO-Molekülen. Auf diese Weise werden benachbarte Anionenbänder ineinander ver-

zahnt. Die O-H-O-Abstände betragen zwischen 2,70 Å bis 2,76 Å.

Weiter halten die Cäsium-Kationen mit koordinativen Bindungen von 3,14 Å bis 3,99 Å zu 12 Sauerstoffatomen der Anionen und des DMSO die Anionenpakete zusammen.

Die gefundenen Bindungsgrößen des Pentaboratanions und des DMSO stimmen gut mit Werten anderer Autoren überein.

Der Zusammenhang zwischen Strukturaufbau und thermischer Bewegung der Atome und Moleküle wird diskutiert.

7. Tabellenanhang

Tabelle 14 Berechnete und beobachtete Beugungswinkel(Guinier)[23]

H	K	L	OBSERVED TWO THETA	CALCULATED TWO THETA	DIFFERENCE
-1	4	1	20.99000	20.99000	-.00000
0	0	2	21.36000	21.37021	-.01021
0	1	2	21.87000	21.87181	-.00181
-2	3	2	24.22000	24.21837	.00163
1	5	0	24.85000	24.82853	.02147
-3	2	1	25.04000	24.97187	.06813
-1	5	1	25.22000	25.22905	-.00905
-1	4	2	26.30000	26.32304	-.02304
1	0	2	27.00000	27.00137	-.00137
1	1	2	27.39000	27.40566	-.01566
1	5	1	28.81000	28.81878	-.00878
-1	5	2	29.35000	29.35634	-.00634
3	3	0	30.09000	30.13083	-.04083
-1	2	3	30.33000	30.31025	.01975
-4	0	2	30.99000	31.07456	-.08456
0	5	2	31.73000	31.72286	.00714
-1	3	3	32.15000	32.09412	.05588
3	0	1	33.49000	33.48491	.00509
-4	1	3	34.48000	34.48726	-.00726
0	6	2	35.41000	35.40097	.00903
1	5	2	35.88000	35.86970	.01030
-1	7	2	37.81000	37.82775	-.01775
1	6	2	39.22000	39.20692	.01308
0	7	2	39.37000	39.35941	.01059
-1	1	4	39.91000	39.92428	-.01428
-5	0	1	40.60000	40.59905	.00095
-2	8	1	40.74000	40.74032	-.00032
-5	1	1	40.89000	40.88225	.00775
1	8	1	41.39000	41.37982	.01018
-5	3	1	43.08000	43.09263	-.01263
-2	5	4	44.68000	44.68061	-.00061
-3	5	4	44.84000	44.84434	-.00434
4	6	0	45.96000	45.95094	.00906
-1	9	2	46.63000	46.63578	-.00578
-6	2	3	48.38000	48.37797	.00203
0	10	1	48.67000	48.68219	-.01219
-5	6	3	49.63000	49.61223	.01777
-4	8	1	49.86000	49.85766	.00234
-5	6	1	49.99000	49.97255	.01745
1	10	1	50.65000	50.63810	.01190
-6	2	4	51.01000	51.00295	.00705
-1	9	3	52.01000	52.05378	-.04378
-6	3	4	52.19000	52.18227	.00773
3	7	3	53.25000	53.25664	-.00664
-3	8	4	54.33000	54.32263	.00737

Tabelle 15 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren (Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch • gekennzeichnet)

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-2	-22	0	6.05	4.79	-6	-5	0	35.55	32.74	-3	-12	0	14.91	14.42
-2	-21	0	16.10	21.38	-4	-5	0	78.34	74.59	-1	-12	0	57.36	54.85
-4	-20	0	12.60	12.94	-2	-5	0	93.96	93.33	-7	-11	0	5.79	4.46
-2	-20	0	24.05	22.38	-8	-4	0	14.68	19.91	-5	-11	0	7.08	.09
-4	-19	0	29.14	28.29	-6	-4	0	67.37	68.39	-3	-11	0	8.68	11.45
-2	-19	0	23.69	24.15	-4	-4	0	58.58	54.72	-1	-11	0	6.90	5.26
-6	-18	0	6.10	4.78	-2	-4	0	105.16	98.90	-7	-10	0	19.45	17.93
-4	-18	0	5.79	.92	-8	-3	0	6.71	8.69	-5	-10	0	16.29	14.60
-2	-18	0	5.73	5.76	-6	-3	0	25.33	25.92	-3	-10	0	22.38	23.31
-0	-17	0	6.09	5.65	-4	-3	0	101.09	97.84	-1	-10	0	34.17	30.42
-4	-17	0	15.24	15.61	-2	-3	0	228.79	207.47	-9	-9	0	6.20	5.20
-2	-17	0	34.32	29.15	-8	-2	0	15.47	15.17	-5	-9	0	20.60	19.39
-6	-16	0	34.23	30.17	-6	-2	0	51.48	51.51	-3	-9	0	35.95	35.17
-4	-16	0	7.03	1.28	-4	-2	0	38.33	38.62	-1	-9	0	5.49	7.80
-2	-16	0	26.48	26.35	-2	-2	0	132.71	135.90	-9	-8	0	7.77	.71
-6	-15	0	5.90	4.16	-8	-1	0	33.47	33.18	-7	-8	0	19.78	16.89
-4	-15	0	15.84	12.74	-6	-1	0	22.63	21.48	-5	-8	0	18.81	18.40
-2	-15	0	22.73	23.41	-4	-1	0	52.36	54.42	-3	-8	0	10.70	12.42
-6	-14	0	17.59	20.37	-2	-1	0	168.66	163.77	-1	-8	0	9.23	6.53
-4	-14	0	12.22	7.16	-8	0	0	12.08	10.80	-9	-7	0	9.12	5.31
-2	-14	0	62.67	53.11	-6	0	0	71.72	70.56	-7	-7	0	7.86	3.03
-8	-13	0	17.91	21.33	-4	0	0	54.55	51.07	-5	-7	0	16.13	15.25
-6	-13	0	5.67	.13	-2	0	0	69.60	66.65	-3	-7	0	19.43	10.63
-4	-13	0	50.28	51.47	-1	-22	0	8.85	1.62	-1	-7	0	41.55	42.19
-2	-13	0	66.50	63.23	-3	-21	0	11.14	9.88	-9	-6	0	5.93	.36
-8	-12	0	14.77	16.30	-1	-21	0	6.03	4.12	-7	-6	0	42.55	38.92
-6	-12	0	24.76	24.69	-3	-20	0	5.89	6.43	-5	-6	0	19.19	19.92
-4	-12	0	21.76	19.74	-1	-20	0	5.93	1.66	-3	-6	0	5.84	6.86
-2	-12	0	34.10	29.50	-5	-19	0	9.01	6.38	-1	-6	0	34.01	26.48
-8	-11	0	18.03	20.70	-3	-19	0	7.95	12.62	-9	-5	0	5.95	3.95
-6	-11	0	15.04	11.84	-1	-19	0	31.01	28.62	-7	-5	0	12.91	13.55
-4	-11	0	70.42	70.24	-5	-18	0	5.87	1.47	-5	-5	0	12.15	11.82
-2	-11	0	78.99	70.26	-3	-18	0	5.71	10.48	-3	-5	0	23.40	20.56
-8	-10	0	14.05	13.91	-1	-18	0	15.72	15.06	-1	-5	0	34.43	30.82
-6	-10	0	90.59	90.11	-5	-17	0	7.36	2.02	-9	-4	0	12.87	8.99
-4	-10	0	43.08	50.10	-3	-17	0	16.62	17.23	-7	-4	0	6.97	1.47
-2	-10	0	36.50	33.66	-7	-16	0	6.03	.41	-5	-4	0	18.14	12.84
-8	-9	0	8.09	10.11	-5	-16	0	15.71	19.42	-3	-4	0	16.62	18.03
-6	-9	0	7.31	1.34	-3	-16	0	10.51	.04	-1	-4	0	148.84	132.03
-4	-9	0	84.62	80.43	-1	-16	0	14.63	9.34	-9	-3	0	5.95	2.78
-2	-9	0	73.60	64.81	-7	-15	0	5.99	.15	-5	-3	0	42.44	38.24
-8	-8	0	20.06	19.51	-5	-15	0	8.08	5.02	-3	-3	0	26.73	23.81
-6	-8	0	84.85	81.24	-3	-15	0	21.59	19.91	-1	-3	0	60.97	56.90
-4	-8	0	39.64	41.02	-1	-15	0	5.36	2.52	-9	-2	0	5.87	1.00
-2	-8	0	44.48	46.05	-7	-14	0	5.96	1.49	-7	-2	0	24.98	24.17
-8	-7	0	36.77	38.56	-5	-14	0	25.88	26.73	-5	-2	0	64.01	60.62
-6	-7	0	20.91	18.24	-3	-14	0	6.87	2.87	-3	-2	0	34.94	35.78
-4	-7	0	72.96	70.51	-1	-14	0	8.13	8.48	-9	-1	0	5.92	.34
-2	-7	0	72.48	71.11	-7	-13	0	5.87	1.21	-7	-1	0	10.80	14.67
-8	-6	0	26.62	26.26	-5	-13	0	7.04	3.46	-5	-1	0	28.82	24.11
-6	-6	0	74.14	70.13	-3	-13	0	15.97	18.99	-3	-1	0	18.67	21.25
-4	-6	0	54.23	51.59	-1	-13	0	58.62	59.37	-8	0	1	11.04	14.75
-2	-6	0	14.05	11.15	-7	-12	0	11.13	7.63	-6	0	1	84.04	79.56
-8	-5	0	22.97	25.97	-5	-12	0	41.98	40.55	-4	0	1	30.52	31.45

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-2	0	1	51.68	50.92	9	2	1	5.95	.52	6	8	1	29.27	31.82
2	0	1	6.75	14.06	-9	3	1	11.17	12.24	8	8	1	5.99	3.52
4	0	1	166.93	164.11	-7	3	1	6.90	.51	-6	9	1	11.34	9.30
6	0	1	58.37	61.74	-5	3	1	5.50	5.69	-4	9	1	68.12	68.14
8	0	1	11.97	10.97	-3	3	1	26.00	25.30	-2	9	1	52.54	52.28
-8	1	1	7.29	8.43	-1	3	1	19.72	13.99	0	9	1	101.69	97.13
-6	1	1	64.70	64.38	1	3	1	33.98	35.13	2	9	1	95.27	92.37
-4	1	1	160.96	149.99	3	3	1	36.49	33.49	4	9	1	48.18	43.21
-2	1	1	4.29	18.44	5	3	1	6.68	13.42	6	9	1	29.36	30.96
2	1	1	121.86	130.10	7	3	1	6.91	1.71	8	9	1	9.12	12.60
4	1	1	59.14	69.62	9	3	1	6.35	7.11	-8	10	1	15.36	17.06
6	1	1	21.92	27.11	-9	4	1	14.18	13.85	-6	10	1	7.00	2.78
8	1	1	24.65	29.28	-7	4	1	11.04	17.49	-4	10	1	5.09	6.57
-8	2	1	47.44	50.06	-5	4	1	15.42	17.66	-2	10	1	116.57	119.76
-6	2	1	51.97	53.53	-3	4	1	32.23	28.69	0	10	1	132.05	121.77
-4	2	1	20.72	18.37	-1	4	1	108.64	91.91	2	10	1	4.66	5.57
-2	2	1	267.69	247.48	1	4	1	7.22	12.04	4	10	1	30.87	33.47
2	2	1	13.04	12.55	3	4	1	23.37	30.89	6	10	1	27.03	32.87
4	2	1	100.36	109.64	5	4	1	16.81	22.19	8	10	1	5.82	1.88
6	2	1	65.90	75.82	7	4	1	15.85	17.62	-8	11	1	7.56	9.25
8	2	1	12.48	6.32	9	4	1	5.95	2.26	-6	11	1	21.85	19.19
-6	3	1	14.38	12.55	-8	5	1	24.10	22.15	-4	11	1	16.15	18.56
-4	3	1	110.48	109.71	-6	5	1	64.90	67.24	-2	11	1	54.28	52.68
-2	3	1	154.18	136.02	-4	5	1	91.73	91.35	0	11	1	72.32	70.56
0	3	1	63.33	63.24	-2	5	1	70.24	67.57	2	11	1	89.17	93.43
2	3	1	96.51	93.04	0	5	1	136.01	133.10	4	11	1	10.06	11.45
4	3	1	89.04	99.26	2	5	1	96.52	100.16	6	11	1	10.71	15.71
6	3	1	44.78	48.86	4	5	1	35.00	32.11	8	11	1	13.73	18.70
8	3	1	16.32	20.69	6	5	1	20.75	20.95	-8	12	1	30.15	27.45
-8	4	1	54.04	57.52	8	5	1	32.90	35.18	-6	12	1	14.34	13.60
-6	4	1	42.24	42.88	-8	6	1	37.95	38.77	-4	12	1	14.20	14.61
-4	4	1	13.84	17.00	-6	6	1	73.84	70.23	-2	12	1	87.28	74.05
-2	4	1	380.51	351.52	-4	6	1	27.29	29.07	0	12	1	104.21	98.34
0	4	1	107.73	101.75	-2	6	1	125.66	121.34	2	12	1	21.77	26.51
2	4	1	15.29	16.83	0	6	1	160.90	153.13	4	12	1	77.65	78.66
4	4	1	76.74	85.59	2	6	1	8.65	9.86	6	12	1	22.62	23.30
6	4	1	53.36	57.97	4	6	1	87.31	95.30	-8	13	1	6.07	3.28
8	4	1	6.93	6.65	6	6	1	17.88	21.76	-6	13	1	7.16	3.88
-9	1	1	16.29	19.32	8	6	1	10.38	6.32	-4	13	1	26.43	25.35
-7	1	1	5.64	.58	-8	7	1	14.64	14.83	-2	13	1	47.27	42.41
-5	1	1	46.79	44.79	-6	7	1	34.49	32.16	0	13	1	28.97	24.72
-3	1	1	39.06	41.37	-4	7	1	133.81	121.14	2	13	1	76.74	72.18
-1	1	1	97.98	97.09	-2	7	1	39.43	36.04	4	13	1	41.23	42.87
1	1	1	52.61	52.29	0	7	1	81.82	75.01	6	13	1	8.28	10.37
3	1	1	10.16	13.02	2	7	1	121.05	121.97	-8	14	1	13.17	12.94
5	1	1	7.59	10.46	4	7	1	41.43	42.41	-6	14	1	12.60	20.95
7	1	1	5.99	3.16	6	7	1	5.56	3.12	-4	14	1	19.79	21.39
-7	2	1	22.64	25.39	8	7	1	23.64	26.28	-2	14	1	67.77	64.42
-5	2	1	16.93	18.47	-8	8	1	31.11	31.71	0	14	1	30.73	28.32
-3	2	1	36.05	29.70	-6	8	1	42.13	43.32	2	14	1	5.43	3.01
-1	2	1	59.03	65.15	-2	8	1	132.50	132.53	4	14	1	72.97	76.30
3	2	1	41.16	43.20	0	8	1	113.68	111.44	6	14	1	28.95	29.10
5	2	1	39.37	45.01	2	8	1	5.65	5.15	-6	15	1	18.91	20.09
7	2	1	7.75	9.78	4	8	1	53.21	54.08	-4	15	1	50.74	53.07

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-2	15	1	21.17	21.80	-3	6	1	6.02	9.84	1	12	1	11.27	10.28
0	15	1	46.80	41.74	-1	6	1	44.80	42.30	3	12	1	20.12	21.89
2	15	1	73.32	69.97	1	6	1	28.30	28.90	5	12	1	22.61	27.33
-4	15	1	28.70	25.63	3	6	1	28.07	33.95	7	12	1	14.49	14.43
6	15	1	19.72	26.35	5	6	1	24.92	24.99	-7	13	1	5.86	3.16
-6	16	1	17.93	17.43	7	6	1	5.52	9.03	-5	13	1	44.95	45.13
-4	16	1	5.65	2.56	-9	7	1	5.88	1.93	-3	13	1	14.15	12.77
-2	16	1	24.57	25.56	-7	7	1	6.31	6.02	-1	13	1	10.21	17.89
0	16	1	44.68	40.21	-5	7	1	8.15	8.78	1	13	1	8.24	6.09
2	16	1	5.58	.71	-3	7	1	39.78	41.17	3	13	1	28.14	27.89
4	16	1	24.28	26.92	-1	7	1	4.26	11.93	5	13	1	6.99	.63
6	16	1	20.50	22.46	1	7	1	53.51	53.64	7	13	1	6.73	3.34
-6	17	1	11.30	15.20	3	7	1	37.18	32.30	-7	14	1	8.69	12.55
-4	17	1	30.72	41.33	5	7	1	14.29	14.78	-5	14	1	11.80	17.35
-2	17	1	14.19	23.83	-9	8	1	5.94	2.97	-3	14	1	22.40	25.74
0	17	1	11.52	16.59	-7	8	1	23.30	22.70	-1	14	1	31.99	28.70
2	17	1	47.24	45.63	-5	8	1	14.84	12.78	1	14	1	6.13	2.16
4	17	1	5.67	1.50	-3	8	1	37.90	32.90	3	14	1	20.18	21.47
6	17	1	5.97	7.55	-1	8	1	85.93	74.40	5	14	1	5.67	1.93
-6	18	1	14.52	14.45	1	8	1	23.70	26.01	7	14	1	6.03	1.95
-4	18	1	18.33	16.07	3	8	1	16.49	17.96	-7	15	1	5.96	7.55
-2	18	1	35.66	35.21	5	8	1	17.54	11.98	-5	15	1	12.57	16.25
0	18	1	41.18	39.50	7	8	1	5.73	2.64	-3	15	1	33.37	30.55
2	18	1	13.21	8.51	-9	9	1	7.49	4.05	-1	15	1	21.03	17.41
4	18	1	23.71	24.54	-7	9	1	10.62	10.12	1	15	1	23.55	23.09
-4	19	1	22.58	22.59	-5	9	1	34.52	34.64	3	15	1	7.05	8.70
-2	19	1	10.26	17.72	-3	9	1	20.75	25.23	5	15	1	5.80	8.31
0	19	1	8.26	7.44	-1	9	1	5.44	4.57	-7	16	1	7.62	3.49
2	19	1	7.05	3.14	1	9	1	4.39	9.96	-5	16	1	7.08	.12
4	19	1	14.25	15.47	3	9	1	20.33	20.74	-3	16	1	12.08	12.91
-4	20	1	5.94	8.23	5	9	1	11.89	15.31	-1	16	1	7.03	7.50
0	20	1	5.74	4.19	7	9	1	5.72	5.97	1	16	1	5.44	1.90
2	20	1	5.73	7.81	-9	10	1	13.17	9.08	3	16	1	44.10	41.75
4	20	1	19.96	15.88	-7	10	1	20.17	19.35	5	16	1	5.78	6.60
-4	21	1	15.99	20.22	-5	10	1	5.31	5.35	-3	17	1	24.75	28.10
-2	21	1	6.06	3.82	-3	10	1	14.08	16.81	-1	17	1	18.80	22.49
0	21	1	9.51	7.02	-1	10	1	14.63	11.15	1	17	1	6.88	6.68
2	21	1	11.45	9.09	1	10	1	5.63	4.07	3	17	1	11.29	10.58
-2	22	1	7.51	8.49	3	10	1	27.82	31.88	5	17	1	5.92	2.87
0	22	1	10.34	8.35	5	10	1	54.41	59.88	-5	18	1	5.77	3.91
2	22	1	5.92	4.58	7	10	1	5.68	.66	-3	18	1	8.13	6.02
-9	5	1	11.43	10.72	-9	11	1	5.99	2.22	-1	18	1	5.59	3.14
-7	5	1	6.94	2.54	-7	11	1	5.66	3.22	3	18	1	6.21	11.08
-5	5	1	31.47	28.63	-5	11	1	10.92	9.48	5	18	1	5.92	2.82
-3	5	1	54.94	53.31	-3	11	1	45.52	47.12	-5	19	1	13.37	11.95
-1	5	1	38.62	39.34	-1	11	1	21.31	24.62	-3	19	1	11.91	10.96
1	5	1	50.05	45.70	1	11	1	53.41	52.02	-1	19	1	13.13	4.91
3	5	1	32.72	31.72	3	11	1	11.87	14.15	1	19	1	8.13	2.30
5	5	1	5.14	4.58	5	11	1	8.37	11.49	3	19	1	7.03	4.27
7	5	1	9.30	6.25	7	11	1	12.48	12.03	-5	20	1	9.75	2.94
9	5	1	6.01	1.25	-7	12	1	10.37	12.65	-3	20	1	8.13	10.80
-9	6	1	5.88	1.99	-5	12	1	6.91	11.83	-1	20	1	14.01	10.10
-7	6	1	7.03	.04	-3	12	1	6.30	3.84	1	20	1	5.67	1.47
-5	6	1	4.88	.48	-1	12	1	43.73	40.93	3	20	1	7.21	4.43

F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
7.81	2.37	8	3	2	16.55	20.73	-3	21	1	26.47	25.14
10.58	13.30	2	4	2	99.73	112.64	-1	21	1	7.56	.88
• 7.25	7.10	5	4	2	14.69	19.02	1	21	1	50.76	47.74
• 5.87	6.52	8	4	2	• 6.00	6.29	3	21	1	15.56	16.24
• 5.90	9.43	4	5	2	12.82	16.52	-1	22	1	26.17	30.90
• 5.85	4.69	6	5	2	19.67	26.56	1	22	1	25.76	22.72
33.77	35.64	8	5	2	20.36	25.45	-8	0	2	18.63	18.52
24.51	23.36	1	3	2	23.66	25.40	-6	0	2	5.92	7.71
151.80	159.54	3	3	2	17.31	21.00	-4	0	2	21.75	22.72
139.07	127.22	5	3	2	• 6.58	4.39	-2	0	2	11.74	11.42
136.40	131.40	7	3	2	6.10	8.42	2	0	2	40.55	44.13
89.88	94.07	1	4	2	6.21	7.82	4	0	2	11.41	12.52
9.68	6.97	3	4	2	42.84	44.61	6	0	2	7.17	3.54
16.03	24.32	5	4	2	21.94	25.86	8	0	2	43.63	39.35
18.92	16.68	7	4	2	• 5.65	3.47	-8	1	2	29.55	32.20
52.55	50.27	1	5	2	8.25	10.31	-6	1	2	8.96	7.89
114.14	99.99	3	5	2	5.24	7.24	-4	1	2	• 5.70	.59
14.40	14.09	5	5	2	9.89	15.43	-2	1	2	38.36	36.26
82.35	83.97	7	5	2	• 5.56	2.98	0	1	2	51.26	65.83
182.42	176.26	2	6	2	83.29	80.69	2	1	2	• 5.71	.12
10.50	8.70	4	6	2	76.87	81.45	4	1	2	• 4.48	1.26
44.22	50.77	6	6	2	9.15	7.57	6	1	2	• 6.24	4.55
27.98	34.65	8	6	2	7.88	7.45	8	1	2	• 6.82	1.91
60.26	56.50	2	7	2	80.75	79.08	-8	2	2	• 5.88	6.94
15.63	12.83	4	7	2	13.34	16.50	-6	2	2	25.83	31.68
82.91	71.26	6	7	2	24.38	34.24	-4	2	2	23.10	26.65
93.61	100.41	8	7	2	9.99	10.57	-2	2	2	16.45	20.31
79.68	72.66	2	8	2	62.94	64.64	0	2	2	54.00	51.08
120.04	122.70	4	8	2	70.87	74.83	2	2	2	8.48	6.70
103.25	108.72	6	8	2	23.58	24.13	4	2	2	• 6.94	4.21
30.80	36.81	8	8	2	12.33	18.89	6	2	2	• 5.90	10.60
16.56	20.22	2	9	2	55.80	53.26	8	2	2	15.96	11.21
20.35	20.58	4	9	2	• 6.70	5.21	-8	3	2	9.81	8.97
• 7.02	2.85	6	9	2	35.07	41.23	-9	1	2	• 5.54	1.49
39.22	40.54	8	9	2	12.78	12.43	-7	1	2	• 5.86	4.47
73.58	67.15	2	10	2	67.73	67.20	-5	1	2	• 6.30	4.18
51.23	49.53	4	10	2	52.32	54.76	-3	1	2	• 6.78	5.38
65.19	71.25	6	10	2	12.43	11.14	-1	1	2	8.29	5.45
42.78	40.50	2	11	2	107.39	105.47	1	1	2	• 6.06	3.86
7.36	9.02	4	11	2	9.76	12.09	5	1	2	16.82	18.89
13.18	9.11	6	11	2	23.15	30.64	7	1	2	44.34	43.86
15.99	11.15	2	12	2	25.26	28.04	-9	2	2	14.99	13.11
7.04	6.35	4	12	2	45.01	48.57	-7	2	2	• 6.95	.49
35.24	35.93	6	12	2	7.37	11.73	-5	2	2	• 5.76	.86
21.73	17.25	2	13	2	23.38	20.60	-3	2	2	26.86	24.27
57.38	51.19	4	13	2	• 5.54	6.34	-1	2	2	14.08	15.17
• 5.23	.93	6	13	2	22.31	24.54	1	2	2	• 5.83	6.29
40.39	39.29	2	14	2	22.24	23.51	3	2	2	39.84	38.78
28.79	28.33	4	14	2	30.79	32.01	5	2	2	• 5.73	6.14
• 5.65	3.20	6	14	2	9.25	10.00	7	2	2	7.69	3.40
7.49	5.80	2	15	2	22.07	20.76	-9	3	2	10.57	10.17
112.92	114.84	4	15	2	11.40	9.02	2	3	2	13.06	12.16
10.11	9.71	6	15	2	7.45	13.27	4	3	2	6.04	3.95
43.89	51.56	2	16	2	43.28	41.48	6	3	2	6.05	9.15

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
3	19	2	5.81	2.13	-4	9	2	118.51	103.27	-2	22	2	18.17	18.07
1	20	2	13.49	15.53	-2	9	2	15.82	14.46	-1	6	2	18.58	14.84
3	20	2	5.89	3.40	0	9	2	126.63	118.05	-9	7	2	6.14	5.81
1	21	2	5.77	3.32	-8	10	2	33.11	34.57	-7	7	2	13.38	12.63
1	22	2	6.63	1.02	-6	10	2	16.02	17.58	-5	7	2	78.88	70.73
-6	3	2	82.57	80.96	-4	10	2	105.59	94.48	-3	7	2	30.33	25.88
-4	3	2	74.76	71.58	-2	10	2	82.59	73.84	-1	7	2	17.18	16.60
-2	3	2	11.84	13.59	0	10	2	18.79	20.32	-9	8	2	6.25	2.44
0	3	2	251.32	253.70	-6	11	2	73.11	70.36	-7	8	2	25.55	26.54
-8	4	2	43.15	45.98	-4	11	2	70.48	65.30	-5	8	2	5.33	3.91
-6	4	2	20.47	22.33	-2	11	2	34.01	33.76	-3	8	2	6.03	4.15
-4	4	2	48.23	47.60	0	11	2	51.36	45.74	-1	8	2	6.81	6.69
-2	4	2	132.65	127.67	-8	12	2	10.35	13.82	-9	9	2	6.24	2.58
0	4	2	63.21	59.51	-6	12	2	35.73	33.65	-7	9	2	36.72	33.50
-8	5	2	6.62	3.98	-4	12	2	65.61	59.02	-5	9	2	13.22	12.60
-6	5	2	63.39	64.32	-2	12	2	66.22	58.89	-3	9	2	51.22	44.18
-4	5	2	82.91	84.04	0	12	2	43.44	39.91	-1	9	2	24.03	27.84
-2	5	2	19.90	24.00	-8	13	2	6.33	9.45	-9	10	2	8.17	11.48
0	5	2	63.16	64.70	-6	13	2	55.79	55.42	-7	10	2	23.02	26.49
-8	6	2	7.05	4.30	-4	13	2	30.48	31.92	-5	10	2	6.94	4.74
-6	6	2	16.93	18.95	-2	13	2	35.06	36.33	-3	10	2	6.25	2.75
-4	6	2	135.43	134.93	0	13	2	69.51	61.23	-1	10	2	14.08	4.82
-2	6	2	185.12	183.26	-8	14	2	23.89	22.15	-9	11	2	6.32	.62
-7	3	2	5.01	.48	-6	14	2	6.11	.73	-7	11	2	5.96	4.56
-5	3	2	20.16	22.55	-4	14	2	24.29	24.02	-5	11	2	5.71	.31
-3	3	2	25.17	26.70	-2	14	2	95.80	85.47	-3	11	2	7.65	11.02
-1	3	2	16.53	20.65	0	14	2	7.06	1.38	-1	11	2	15.85	12.58
-9	4	2	17.60	21.70	-8	15	2	6.46	4.49	-9	12	2	8.47	7.76
-7	4	2	9.38	8.37	-6	15	2	7.64	8.26	-7	12	2	6.04	3.59
-3	4	2	129.90	112.06	-4	15	2	43.01	40.87	-3	12	2	10.00	7.83
-1	4	2	75.66	78.45	-2	15	2	7.54	1.09	-1	12	2	21.07	16.19
-9	5	2	6.82	.36	0	15	2	48.90	44.90	-7	13	2	6.04	2.56
-7	5	2	8.75	12.05	-6	16	2	8.01	7.20	-5	13	2	24.50	20.28
-5	5	2	5.52	1.50	-4	16	2	34.39	31.98	-3	13	2	24.12	21.26
-3	5	2	57.19	53.61	-2	16	2	31.90	26.37	-1	13	2	19.44	17.77
-1	5	2	61.58	63.01	0	16	2	7.43	6.83	-7	14	2	6.21	.87
-9	6	2	10.13	9.35	-6	17	2	18.87	18.21	-5	14	2	20.19	21.65
-7	6	2	14.99	14.32	-4	17	2	32.63	26.28	-3	14	2	6.73	10.37
-5	6	2	19.63	18.29	-2	17	2	18.69	15.22	-1	14	2	31.21	21.96
-3	6	2	67.14	72.23	0	17	2	37.28	34.67	-7	15	2	13.90	13.50
0	6	2	45.92	43.13	-6	18	2	20.13	21.28	-5	15	2	10.45	8.14
-8	7	2	11.15	6.09	-4	18	2	15.42	11.87	-3	15	2	7.21	3.71
-6	7	2	52.07	48.20	-2	18	2	20.85	17.70	-1	15	2	34.46	29.29
-4	7	2	122.07	105.66	0	18	2	26.56	22.06	-7	16	2	6.28	5.96
-2	7	2	46.61	43.85	-6	19	2	19.13	20.04	-5	16	2	9.19	5.99
0	7	2	120.56	115.73	-4	19	2	7.72	8.75	-3	16	2	7.27	.31
-8	8	2	15.69	17.02	-2	19	2	9.49	9.14	-1	16	2	17.60	15.69
-6	8	2	11.45	8.14	0	19	2	56.27	49.64	-7	17	2	7.79	.24
-4	8	2	135.46	117.88	-4	20	2	6.14	2.48	-5	17	2	6.08	3.78
-2	8	2	191.69	169.95	-2	20	2	44.46	37.51	-3	17	2	7.47	9.47
0	8	2	48.79	40.86	0	20	2	6.50	9.64	-1	17	2	5.78	3.71
0	22	2	6.38	6.50	-4	21	2	13.28	14.88	-5	18	2	10.76	9.67
-8	9	2	10.10	7.83	-2	21	2	6.55	2.95	-3	18	2	18.14	17.10
-6	9	2	38.00	36.62	0	21	2	29.73	30.44	-1	18	2	5.86	10.91

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-5	19	2	17.32	11.88	8	10	3	• 6.11	6.12	0	3	3	273.22	264.84
-3	19	2	15.46	10.54	-8	11	3	16.91	20.13	-8	4	3	16.73	16.74
-1	19	2	• 7.59	6.94	-6	11	3	42.78	42.35	-6	4	3	59.81	58.43
-3	20	2	8.28	4.56	-4	11	3	30.21	31.43	-4	4	3	145.70	143.79
-1	20	2	16.01	14.12	-2	11	3	63.53	62.47	-2	4	3	72.70	89.89
-3	21	2	• 6.19	4.39	0	11	3	46.51	43.82	0	4	3	73.59	73.22
-5	20	2	• 6.31	1.17	2	11	3	34.77	32.17	-8	5	3	26.95	27.39
-1	21	2	• 6.14	4.20	4	11	3	• 4.93	19.69	-6	5	3	73.74	75.01
-3	22	2	7.58	2.62	6	11	3	• 6.22	22.73	-4	5	3	29.39	31.00
-1	22	2	• 6.22	3.48	-8	12	3	9.14	5.70	-2	5	3	102.17	121.36
2	0	3	172.46	166.52	-6	12	3	• 5.79	26.32	0	5	3	138.08	131.37
4	0	3	55.51	54.81	-4	12	3	• 5.51	51.69	-8	6	3	22.57	23.22
6	0	3	19.76	14.86	-2	12	3	32.57	35.94	-6	6	3	• 5.55	.12
8	0	3	9.73	11.66	0	12	3	26.83	27.93	-4	6	3	43.10	52.53
2	1	3	38.10	36.36	2	12	3	56.56	51.33	-2	6	3	83.22	99.09
4	1	3	39.22	38.49	4	12	3	24.48	24.91	0	6	3	57.70	56.14
6	1	3	55.40	56.82	6	12	3	10.15	11.44	-8	7	3	35.53	36.78
8	1	3	• 6.41	11.11	-8	13	3	• 7.80	13.61	-6	7	3	74.90	79.63
2	2	3	67.04	63.41	-6	13	3	52.34	61.32	-4	7	3	5.14	3.55
4	2	3	24.73	24.17	-4	13	3	7.49	9.47	-2	7	3	79.34	84.35
6	2	3	• 5.94	.56	-2	13	3	39.71	44.56	0	7	3	139.71	195.41
8	2	3	23.72	24.44	0	13	3	75.00	75.56	-8	8	3	37.35	40.02
2	3	3	8.06	5.74	2	13	3	11.59	12.62	-6	8	3	31.38	33.65
4	3	3	61.77	63.84	4	13	3	20.60	23.25	-4	8	3	8.77	9.48
6	3	3	52.02	53.12	6	13	3	23.42	20.90	-2	8	3	26.75	33.76
8	3	3	8.90	9.89	2	14	3	52.10	47.19	0	8	3	51.89	51.27
2	4	3	108.61	100.51	4	14	3	17.06	15.15	-8	9	3	36.94	43.65
4	4	3	51.56	52.11	6	14	3	7.25	4.17	-6	9	3	32.66	35.56
6	4	3	12.03	14.93	2	15	3	5.94	4.62	-4	9	3	• 6.54	4.81
8	4	3	27.16	30.71	4	15	3	20.51	23.25	-2	9	3	11.36	7.48
2	5	3	66.27	65.51	2	16	3	24.71	20.22	0	9	3	172.90	169.15
4	5	3	54.13	51.49	4	16	3	26.26	25.94	-8	14	3	22.88	25.24
6	5	3	44.23	45.08	2	17	3	22.36	18.36	-6	14	3	31.44	28.27
8	5	3	6.85	7.30	4	17	3	21.39	20.54	-4	14	3	35.49	33.93
2	6	3	190.25	179.49	2	18	3	14.70	14.72	-2	14	3	52.34	49.41
4	6	3	81.84	80.21	4	18	3	15.34	13.94	0	14	3	• 7.53	7.12
6	6	3	19.51	20.05	2	19	3	8.36	12.20	-8	15	3	25.77	25.37
8	6	3	11.72	14.47	2	20	3	34.05	31.37	-6	15	3	24.88	22.62
2	7	3	42.87	39.59	-8	0	3	31.99	33.69	-4	15	3	8.63	14.39
4	7	3	60.10	57.93	-6	0	3	• 6.95	6.16	-2	15	3	24.49	21.93
6	7	3	45.18	46.27	-8	1	3	29.28	27.50	0	15	3	72.74	64.76
2	8	3	126.92	119.01	-6	1	3	107.74	100.26	-6	16	3	• 6.24	9.06
4	8	3	29.28	30.36	-4	1	3	15.03	8.78	-4	16	3	59.84	59.36
6	8	3	8.85	9.17	-2	1	3	179.24	172.07	-2	16	3	48.83	44.53
2	9	3	• 6.68	8.37	0	1	3	152.67	147.45	0	16	3	• 7.61	.47
4	9	3	35.10	33.28	-8	2	3	21.32	21.92	-6	17	3	10.53	17.63
6	9	3	32.86	29.78	-6	2	3	79.17	77.49	-4	17	3	14.06	15.06
-8	10	3	14.62	20.75	-4	2	3	150.75	148.32	0	17	3	24.20	20.18
-6	10	3	14.70	15.79	-2	2	3	66.90	81.98	-6	18	3	7.98	10.72
-4	10	3	72.85	94.12	0	2	3	71.57	68.65	-4	18	3	31.55	33.56
-2	10	3	43.75	48.38	-8	3	3	• 7.49	11.54	-2	18	3	8.48	11.26
0	10	3	26.25	28.59	-6	3	3	110.09	94.45	0	18	3	10.05	10.74
2	10	3	84.26	82.44	-4	3	3	56.91	51.38	-6	19	3	16.11	16.47
4	10	3	25.95	28.71	-2	3	3	45.24	50.31	-4	19	3	• 7.69	2.27

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-2	19	3	14.01	17.47	7	10	3	6.18	2.48	-1	3	3	23.32	35.82
0	19	3	24.82	21.45	-9	11	3	7.72	.40	-9	4	3	22.69	18.76
-4	20	3	6.98	13.48	-7	11	3	5.94	12.83	-5	4	3	36.57	31.17
-2	20	3	10.26	8.05	-5	11	3	7.04	6.57	-3	4	3	103.29	107.29
0	20	3	10.22	8.80	-3	11	3	15.18	19.22	-1	4	3	8.47	15.67
-4	21	3	11.48	7.70	-1	11	3	15.46	12.16	-9	5	3	6.15	.93
-2	21	3	6.30	8.97	1	11	3	13.19	11.94	-7	5	3	29.74	29.79
0	21	3	25.52	22.40	3	11	3	7.89	8.60	-5	5	3	50.40	52.69
-2	22	3	6.42	4.73	5	11	3	6.07	5.25	-3	5	3	42.55	45.87
0	22	3	8.19	7.23	7	11	3	6.41	5.30	-1	5	3	5.53	11.29
1	1	3	6.33	6.02	-9	12	3	6.31	11.53	-9	6	3	19.16	24.68
3	1	3	8.27	7.37	-7	12	3	8.03	2.15	-7	6	3	7.20	2.64
5	1	3	15.27	12.84	-5	12	3	8.25	29.57	-3	6	3	58.29	60.32
7	1	3	9.13	7.86	-3	12	3	28.68	35.14	-1	6	3	12.88	11.51
1	2	3	8.67	2.29	-1	12	3	5.16	7.17	-9	7	3	15.64	15.21
3	2	3	79.00	65.62	1	12	3	10.23	6.85	-7	7	3	7.36	2.70
5	2	3	7.24	12.42	3	12	3	12.45	16.02	-5	7	3	10.55	11.62
7	2	3	16.34	18.57	5	12	3	6.48	6.35	-3	7	3	5.86	6.87
1	3	3	77.58	66.91	-9	13	3	6.30	.47	-1	7	3	38.30	35.80
3	3	3	18.77	17.83	-7	13	3	7.41	5.34	-9	8	3	7.80	5.03
5	3	3	7.31	5.29	-5	13	3	7.57	6.38	-7	8	3	7.31	7.20
7	3	3	6.17	6.30	-3	13	3	13.92	16.32	-5	8	3	9.76	9.27
1	4	3	118.59	104.61	-1	13	3	15.62	14.40	-3	8	3	32.64	37.43
3	4	3	9.19	5.85	1	13	3	8.71	6.21	-1	8	3	9.38	4.90
5	4	3	5.78	.20	3	13	3	5.70	6.28	-9	9	3	7.30	5.06
7	4	3	6.23	8.03	5	13	3	12.34	16.04	-7	9	3	17.32	19.08
1	5	3	61.06	53.19	1	14	3	11.68	10.19	-5	9	3	7.82	5.34
3	5	3	14.50	13.04	3	14	3	6.89	8.03	-3	9	3	18.83	20.83
5	5	3	13.24	9.54	5	14	3	6.29	1.68	-1	9	3	5.92	4.85
7	5	3	7.70	2.62	1	15	3	7.40	1.50	-7	14	3	6.02	6.63
1	6	3	28.68	20.09	3	15	3	6.00	2.69	-5	14	3	15.06	15.90
3	6	3	31.27	33.12	1	16	3	9.50	11.16	-3	14	3	18.02	19.07
5	6	3	7.34	7.13	3	16	3	13.33	11.88	-1	14	3	5.69	.42
7	6	3	10.93	9.87	5	16	3	11.25	12.76	-7	15	3	10.72	11.72
1	7	3	39.54	36.44	1	17	3	5.92	1.47	-5	15	3	11.01	5.21
3	7	3	5.67	12.01	3	17	3	7.83	1.58	-1	15	3	28.25	31.03
5	7	3	7.35	1.94	1	18	3	7.62	12.28	-7	16	3	7.96	2.01
7	7	3	7.35	9.01	3	18	3	21.27	16.28	-5	16	3	7.79	5.79
1	8	3	44.56	38.92	1	19	3	21.78	16.82	-3	16	3	5.80	8.62
3	8	3	11.63	8.86	1	20	3	18.43	16.88	-1	16	3	31.54	25.58
5	8	3	7.38	2.63	1	21	3	8.15	4.99	-7	17	3	6.44	2.29
7	8	3	7.56	3.76	-9	1	3	20.32	19.65	-5	17	3	6.94	5.20
1	9	3	13.22	7.49	-7	1	3	14.41	16.00	-3	17	3	12.55	14.62
3	9	3	9.57	11.36	-5	1	3	25.91	25.22	-1	17	3	9.87	6.52
5	9	3	8.63	5.53	-3	1	3	19.73	17.66	-5	18	3	6.15	1.32
7	9	3	9.47	11.34	-1	1	3	17.56	4.99	-3	18	3	6.01	5.05
-9	10	3	8.32	4.46	-9	2	3	7.56	2.23	-1	18	3	10.49	13.70
-7	10	3	5.88	7.98	-5	2	3	28.48	23.87	-5	19	3	6.23	8.90
-5	10	3	22.30	28.42	-3	2	3	66.88	66.74	-3	19	3	8.29	6.09
-3	10	3	18.33	19.29	-1	2	3	11.26	10.23	-1	19	3	11.53	7.77
-1	10	3	37.54	47.88	-9	3	3	15.34	15.79	-5	20	3	6.28	2.16
1	10	3	17.08	18.07	-7	3	3	7.08	5.07	-3	20	3	6.15	3.63
3	10	3	19.72	23.26	-5	3	3	12.00	6.36	-1	20	3	8.71	4.16
5	10	3	14.29	8.07	-3	3	3	5.85	.56	-3	21	3	6.24	2.81

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-1	21	3	10.88	13.84	-8	0	4	37.80	35.83	-8	11	4	32.11	30.28
-1	22	3	19.00	14.45	-6	0	4	61.93	53.08	-6	11	4	11.18	11.14
2	0	4	109.49	101.56	-4	0	4	126.67	119.11	-4	11	4	22.60	21.98
4	0	4	28.61	23.16	0	0	4	144.18	137.45	-2	11	4	140.19	145.12
6	0	4	44.21	42.68	-8	1	4	74.06	70.65	0	11	4	42.29	40.81
2	1	4	48.77	46.65	-6	1	4	65.41	57.19	-8	12	4	7.65	.81
4	1	4	58.41	59.16	-4	1	4	33.40	26.99	-6	12	4	22.03	25.35
6	1	4	28.43	28.03	-2	1	4	251.07	249.86	-4	12	4	54.08	59.46
2	2	4	132.72	121.84	0	1	4	114.37	105.52	0	12	4	76.43	72.24
4	2	4	5.75	5.06	-8	2	4	6.09	1.93	-8	13	4	10.36	7.24
6	2	4	13.44	14.12	-6	2	4	92.33	79.50	-6	13	4	21.38	22.98
2	3	4	38.11	35.21	-4	2	4	109.71	96.82	-4	13	4	7.37	12.34
4	3	4	86.61	83.75	-2	2	4	10.06	12.73	-2	13	4	81.05	84.09
6	3	4	7.76	11.22	0	2	4	155.58	151.67	0	13	4	34.46	34.15
2	4	4	73.78	73.08	-8	3	4	60.14	56.42	-8	14	4	6.28	2.67
4	4	4	21.48	21.42	-6	3	4	37.39	30.03	-6	14	4	28.38	29.58
6	4	4	11.29	10.39	-4	3	4	53.27	51.93	-4	14	4	35.35	40.42
2	5	4	42.60	40.14	-2	3	4	119.95	133.17	-2	14	4	7.35	1.92
4	5	4	89.14	85.49	0	3	4	149.24	149.58	0	14	4	42.67	45.08
6	5	4	31.45	34.68	-8	4	4	8.17	8.55	-8	15	4	9.97	16.83
2	6	4	26.41	26.33	-6	4	4	70.16	66.60	-6	15	4	23.46	27.73
4	6	4	32.33	30.46	-4	4	4	73.25	69.38	-4	15	4	26.50	24.41
6	6	4	46.66	47.36	-2	4	4	17.88	21.98	-2	15	4	39.30	38.12
2	7	4	6.65	8.14	0	4	4	139.98	135.54	0	15	4	56.14	53.11
4	7	4	62.73	59.80	-8	5	4	57.09	55.52	-8	16	4	6.47	2.52
6	7	4	42.95	43.37	-6	5	4	25.22	23.86	-6	16	4	8.71	10.63
2	8	4	76.12	74.47	-4	5	4	37.07	40.96	-4	16	4	15.30	14.42
4	8	4	5.96	4.64	-2	5	4	183.30	183.42	-2	16	4	5.81	.35
6	8	4	29.94	35.71	0	5	4	53.35	54.32	0	16	4	48.28	45.89
2	9	4	24.74	25.67	-8	6	4	21.83	20.72	-6	17	4	6.19	1.23
4	9	4	66.25	65.98	-6	6	4	50.39	52.38	-4	17	4	6.49	5.64
6	9	4	28.00	28.21	-4	6	4	65.83	71.42	-2	17	4	43.01	41.70
2	10	4	65.25	61.89	-2	6	4	20.24	24.61	0	17	4	23.81	24.73
4	10	4	17.77	14.21	0	6	4	49.83	52.79	-6	18	4	14.84	18.28
6	10	4	15.65	16.60	-8	7	4	31.27	34.59	-4	18	4	16.82	19.96
2	11	4	35.82	36.74	-6	7	4	44.21	49.44	-2	18	4	7.77	14.24
4	11	4	56.26	56.45	-4	7	4	10.30	13.97	0	18	4	29.79	29.17
6	11	4	20.67	20.40	-2	7	4	109.89	131.50	-6	19	4	8.10	5.16
2	12	4	47.72	48.34	0	7	4	27.05	25.44	-4	19	4	10.86	8.78
4	12	4	20.50	21.93	-8	8	4	7.49	1.97	-2	19	4	21.74	20.60
6	12	4	19.26	21.87	-6	8	4	63.44	63.52	0	19	4	14.93	14.64
2	13	4	11.64	10.98	-4	8	4	86.11	94.49	-4	20	4	20.14	20.52
4	13	4	30.99	29.95	-2	8	4	5.61	2.71	-2	20	4	10.54	12.93
2	14	4	51.01	49.71	0	8	4	52.52	49.07	-4	21	4	11.14	11.64
4	14	4	7.73	.06	-8	9	4	36.48	32.45	-2	21	4	13.63	15.92
2	15	4	5.96	4.95	-6	9	4	39.12	41.57	0	21	4	13.65	13.86
4	15	4	28.20	28.29	-4	9	4	49.11	54.61	1	1	4	29.53	25.02
2	16	4	26.44	25.53	-2	9	4	81.08	80.53	3	1	4	15.12	9.69
4	16	4	10.94	6.93	0	9	4	79.50	81.13	5	1	4	17.96	15.04
2	17	4	11.60	6.70	-8	10	4	6.18	9.50	7	1	4	6.29	.87
4	17	4	14.28	11.89	-6	10	4	23.87	23.58	1	2	4	36.07	32.12
2	18	4	30.30	31.00	-4	10	4	66.33	72.72	3	2	4	6.62	1.57
2	19	4	14.01	15.15	-2	10	4	8.24	2.89	5	2	4	8.58	11.65
2	20	4	22.42	22.27	0	10	4	89.35	87.96	7	2	4	6.35	3.94

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
1	3	4	10.31	11.98	-5	1	4	6.15	1.43	-7	12	4	10.39	10.46
3	3	4	13.74	11.44	-3	1	4	56.47	51.96	-5	12	4	7.23	3.12
5	3	4	12.17	8.82	-1	1	4	13.56	10.48	-3	12	4	23.17	26.05
7	3	4	10.05	14.45	-9	2	4	5.93	1.54	-1	12	4	14.24	15.16
1	4	4	19.34	11.60	-7	2	4	15.64	14.28	-9	13	4	15.84	13.68
5	4	4	11.91	13.20	-5	2	4	111.99	91.93	-7	13	4	7.63	6.26
7	4	4	14.63	15.83	-3	2	4	32.25	29.50	-5	13	4	7.02	4.83
1	5	4	6.00	2.20	-1	2	4	8.11	3.49	-3	13	4	11.50	3.05
3	5	4	21.10	20.02	-9	3	4	7.47	3.01	-1	13	4	5.50	1.77
5	5	4	16.23	19.43	-7	3	4	18.44	18.76	-7	14	4	6.16	8.75
7	5	4	6.34	2.47	-5	3	4	6.31	5.14	-5	14	4	7.57	3.04
1	6	4	38.18	39.60	-3	3	4	5.66	.02	-3	14	4	16.84	17.90
3	6	4	21.75	17.33	-1	3	4	75.90	81.72	-1	14	4	14.83	9.26
5	6	4	5.87	3.23	-9	4	4	6.06	6.67	-7	15	4	8.18	12.00
7	6	4	12.31	14.91	-7	4	4	12.16	17.81	-5	15	4	12.34	12.88
1	7	4	37.90	38.99	-5	4	4	82.28	78.48	-3	15	4	12.48	15.53
3	7	4	9.17	9.57	-3	4	4	8.72	11.28	-1	15	4	7.30	8.89
5	7	4	30.07	30.31	-1	4	4	36.75	42.33	-7	16	4	11.35	13.33
7	7	4	9.37	7.26	-9	5	4	14.62	9.67	-5	16	4	7.78	7.71
1	8	4	56.22	51.82	-7	5	4	5.72	7.06	-3	16	4	17.70	15.29
3	8	4	5.67	10.18	-5	5	4	5.26	3.84	-1	16	4	12.12	11.26
5	8	4	5.98	1.54	-3	5	4	4.57	4.64	-7	17	4	6.35	6.20
7	8	4	7.50	3.43	-1	5	4	17.07	12.84	-5	17	4	6.79	1.37
1	9	4	18.93	20.07	-9	6	4	7.07	11.46	-3	17	4	7.49	4.38
3	9	4	7.01	7.60	-7	6	4	5.79	.71	-1	17	4	19.18	16.02
5	9	4	10.30	9.21	-5	6	4	18.87	18.65	-7	18	4	9.62	11.74
1	10	4	52.22	50.95	-3	6	4	25.19	26.05	-5	18	4	11.91	12.74
3	10	4	12.40	13.55	-1	6	4	28.07	30.08	-3	18	4	21.88	22.33
1	11	4	7.79	9.87	-9	7	4	6.54	2.78	-5	19	4	6.18	.50
3	11	4	18.19	21.28	-7	7	4	7.33	4.75	-3	19	4	8.28	10.55
5	11	4	7.69	6.07	-5	7	4	6.40	4.05	-1	19	4	7.63	6.93
1	12	4	7.02	1.42	-3	7	4	29.87	31.79	-5	20	4	11.51	11.41
3	12	4	15.10	14.38	-1	7	4	50.70	53.91	-3	20	4	10.95	13.45
5	12	4	6.16	4.64	-9	8	4	6.12	2.12	-1	20	4	6.08	3.34
1	13	4	12.33	9.59	-7	8	4	7.52	2.18	0	20	4	6.32	.38
3	13	4	21.27	18.98	-5	8	4	14.20	15.15	-3	21	4	8.06	12.28
5	13	4	8.84	4.88	-3	8	4	40.10	44.34	-1	21	4	6.13	.48
1	14	4	32.57	29.88	-1	8	4	48.58	46.44	-8	0	5	21.46	17.67
3	14	4	11.35	7.97	-9	9	4	6.18	4.47	-6	0	5	33.68	27.33
5	14	4	6.26	.62	-7	9	4	15.29	8.11	-4	0	5	54.80	51.79
1	15	4	10.06	7.96	-5	9	4	5.36	4.30	0	0	5	168.55	148.41
3	15	4	7.45	1.44	-3	9	4	6.17	1.30	2	0	5	59.62	53.95
5	15	4	6.33	6.30	-1	9	4	18.61	18.76	4	0	5	14.72	17.67
1	16	4	7.43	8.11	-9	10	4	6.22	3.65	6	0	5	40.29	43.85
3	16	4	6.17	4.46	-7	10	4	5.82	.39	-8	1	5	32.32	25.67
1	17	4	5.93	.27	-5	10	4	18.27	20.18	-6	1	5	13.86	10.76
3	17	4	11.98	14.86	-3	10	4	5.01	3.57	-4	1	5	132.66	107.68
1	18	4	8.45	5.06	-1	10	4	6.27	2.53	0	1	5	8.28	7.42
3	18	4	8.25	1.18	-9	11	4	6.23	4.62	2	1	5	116.63	106.97
1	19	4	6.12	5.03	-7	11	4	6.00	2.77	4	1	5	58.48	57.03
3	19	4	8.37	4.17	-5	11	4	7.04	7.35	6	1	5	12.87	8.38
1	20	4	9.84	7.82	-3	11	4	24.57	27.67	-8	2	5	17.98	11.84
-9	1	4	11.54	7.94	-1	11	4	24.12	23.51	-6	2	5	56.08	47.56
-7	1	4	6.91	3.78	-9	12	4	6.32	5.82	-4	2	5	82.90	76.68

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
0	2	5	64.85	58.26	4	9	5	36.25	40.33	0	17	5	7.69	3.76
2	2	5	97.44	91.02	6	9	5	6.38	3.66	2	17	5	26.80	26.01
4	2	5	32.18	29.72	-8	10	5	14.72	23.26	-6	18	5	13.85	14.80
6	2	5	33.22	38.32	-6	10	5	58.17	62.94	-4	18	5	17.48	17.27
-8	3	5	35.42	30.20	-4	10	5	30.74	34.50	-2	18	5	11.55	13.82
-6	3	5	38.24	41.40	-2	10	5	41.22	43.07	0	18	5	16.15	17.05
-4	3	5	176.80	176.83	0	10	5	60.47	57.31	2	18	5	6.27	7.10
0	3	5	7.61	11.77	2	10	5	32.55	28.41	-6	19	5	6.28	6.29
2	3	5	93.21	84.59	4	10	5	26.74	30.12	-4	19	5	23.07	26.32
4	3	5	97.78	94.84	6	10	5	7.75	12.61	-2	19	5	21.00	23.79
6	3	5	7.70	6.17	-8	11	5	26.42	31.93	0	19	5	6.25	1.97
-8	4	5	18.55	19.59	-6	11	5	9.76	5.68	2	19	5	13.01	9.87
-6	4	5	91.05	96.98	-4	11	5	25.73	31.86	-4	20	5	6.39	7.93
-4	4	5	56.09	59.48	-2	11	5	71.74	77.80	-2	20	5	22.68	24.36
0	4	5	83.05	89.62	0	11	5	24.83	22.32	0	20	5	10.26	10.99
2	4	5	45.95	41.67	2	11	5	45.81	46.03	-2	21	5	14.93	14.31
4	4	5	35.76	35.92	4	11	5	44.27	46.09	-9	1	5	5.97	.69
6	4	5	27.86	32.24	-8	12	5	14.75	18.16	-7	1	5	13.75	12.89
-8	5	5	38.71	46.15	-6	12	5	14.70	19.95	-5	1	5	24.14	26.42
-6	5	5	5.86	3.53	-4	12	5	15.38	17.98	-3	1	5	44.30	38.52
-4	5	5	71.28	84.41	-2	12	5	14.92	18.25	-1	1	5	15.44	15.85
0	5	5	13.80	15.08	0	12	5	76.44	77.09	1	1	5	23.92	21.23
2	5	5	44.54	47.06	2	12	5	23.40	20.92	3	1	5	29.01	23.09
4	5	5	57.68	62.28	4	12	5	11.62	14.53	5	1	5	5.92	.07
6	5	5	8.19	12.45	-8	13	5	16.34	23.26	7	1	5	6.40	4.16
-8	6	5	35.16	34.46	-6	13	5	7.46	6.75	-9	2	5	5.93	3.21
-6	6	5	69.09	70.15	-4	13	5	46.41	56.89	-7	2	5	63.18	59.83
-4	6	5	41.37	45.87	-2	13	5	59.84	63.31	-5	2	5	6.30	14.12
-2	6	5	40.55	50.66	0	13	5	7.50	1.54	-3	2	5	5.74	8.56
0	6	5	143.93	144.19	2	13	5	52.55	54.00	-1	2	5	29.30	22.24
2	6	5	33.61	29.67	4	13	5	27.61	28.53	1	2	5	16.45	8.11
4	6	5	5.96	3.23	-8	14	5	7.78	4.21	3	2	5	7.12	7.94
6	6	5	25.77	25.54	-6	14	5	18.82	27.58	5	2	5	7.45	8.24
-8	7	5	39.41	42.68	-4	14	5	21.20	27.10	7	2	5	6.34	4.15
-6	7	5	17.65	19.62	-2	14	5	32.21	34.66	-9	3	5	8.91	12.89
-4	7	5	104.88	121.62	0	14	5	57.83	58.22	-7	3	5	9.33	8.11
0	7	5	17.50	18.06	2	14	5	41.16	38.72	-5	3	5	25.47	23.69
2	7	5	88.48	89.19	4	14	5	5.65	18.32	-3	3	5	33.06	37.90
4	7	5	18.00	18.12	-8	15	5	6.32	2.85	-1	3	5	24.99	27.94
6	7	5	6.33	.08	-6	15	5	6.13	4.38	1	3	5	6.08	1.14
-8	8	5	20.09	23.56	-4	15	5	42.24	44.51	3	3	5	6.57	.65
-6	8	5	47.94	54.12	-2	15	5	34.12	35.64	5	3	5	13.59	13.54
-4	8	5	52.94	64.02	0	15	5	6.33	1.70	7	3	5	6.42	1.35
-2	8	5	46.77	48.93	2	15	5	34.00	34.17	-9	4	5	8.47	1.12
0	8	5	54.91	56.02	4	15	5	24.51	25.07	-7	4	5	5.69	4.09
2	8	5	90.49	86.00	-8	16	5	6.47	6.55	-5	4	5	55.54	57.87
4	8	5	8.25	8.62	-6	16	5	31.16	34.31	-3	4	5	12.75	13.75
6	8	5	12.85	14.29	-4	16	5	18.84	25.60	-1	4	5	22.61	27.54
-8	9	5	12.59	14.23	-2	16	5	22.63	24.20	1	4	5	8.31	11.79
-6	9	5	7.75	6.56	0	16	5	38.43	40.49	3	4	5	12.48	14.69
-4	9	5	92.06	96.10	2	16	5	10.44	12.23	5	4	5	6.90	13.05
-2	9	5	60.59	62.29	-6	17	5	6.31	1.75	-9	5	5	5.93	8.41
0	9	5	6.46	7.21	-4	17	5	25.47	32.94	-7	5	5	7.03	4.90
2	9	5	78.33	71.48	-2	17	5	36.88	37.21	-5	5	5	10.61	21.18

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-3	5	5	9.20	14.68	-5	12	5	8.38	5.24	-4	0	6	11.41	6.07
-1	5	5	25.21	24.35	-3	12	5	11.65	15.68	-2	0	6	19.71	14.27
1	5	5	24.80	25.58	-1	12	5	39.57	41.33	0	0	6	6.20	124.65
3	5	5	19.14	18.46	1	12	5	6.03	6.61	4	0	6	68.92	72.44
5	5	5	9.20	4.64	3	12	5	8.74	5.39	6	0	6	18.83	28.75
-9	6	5	8.07	8.95	5	12	5	6.43	.46	-8	1	6	40.72	38.21
-7	6	5	15.52	21.09	-9	13	5	6.31	2.90	-6	1	6	92.17	80.27
-5	6	5	6.23	.43	-7	13	5	6.03	2.48	-4	1	6	113.08	97.64
-3	6	5	10.43	18.31	-5	13	5	5.86	1.65	-2	1	6	29.49	35.57
-1	6	5	35.74	32.20	-3	13	5	14.84	20.37	0	1	6	72.17	61.89
1	6	5	10.67	9.32	-1	13	5	17.05	19.58	2	1	6	153.10	139.73
3	6	5	9.62	11.15	1	13	5	14.99	16.10	4	1	6	18.02	28.67
5	6	5	14.96	15.09	3	13	5	6.04	3.98	6	1	6	10.92	9.69
-9	7	5	6.07	5.84	5	13	5	13.43	16.00	-8	2	6	51.23	46.39
-7	7	5	5.83	.25	-9	14	5	6.40	.35	-6	2	6	68.00	59.59
-5	7	5	6.43	6.72	-7	14	5	6.18	3.31	-4	2	6	14.30	19.04
-3	7	5	16.54	21.35	-5	14	5	11.62	15.75	-2	2	6	72.62	91.93
-1	7	5	27.68	33.84	-3	14	5	8.44	3.67	0	2	6	96.59	84.34
1	7	5	15.46	21.31	-1	14	5	5.77	4.90	-9	1	6	5.90	1.91
3	7	5	21.03	16.95	1	14	5	10.44	11.60	-7	1	6	5.60	1.93
5	7	5	10.83	12.58	3	14	5	6.08	2.64	-5	1	6	13.81	7.94
-9	8	5	6.14	1.18	-7	15	5	6.18	7.58	-3	1	6	15.92	17.83
-7	8	5	7.82	17.00	-5	15	5	13.93	15.23	-1	1	6	24.01	25.00
-3	8	5	16.61	18.39	-3	15	5	15.53	19.40	1	1	6	31.41	30.94
-1	8	5	16.35	8.62	-1	15	5	21.18	19.22	3	1	6	23.74	24.47
1	8	5	37.24	31.43	1	15	5	5.87	5.34	5	1	6	6.89	2.94
3	8	5	5.88	3.04	3	15	5	9.74	6.82	-9	2	6	16.61	16.61
5	8	5	15.88	17.60	-7	16	5	6.24	1.13	-7	2	6	5.61	1.13
-9	9	5	7.91	.00	-5	16	5	31.80	34.57	-5	2	6	19.75	23.64
-7	9	5	5.85	2.01	-3	16	5	16.03	18.56	-3	2	6	19.25	17.89
-5	9	5	23.03	23.02	-1	16	5	8.06	5.82	-1	2	6	28.33	27.60
-3	9	5	9.41	15.40	1	16	5	7.60	3.66	1	2	6	14.37	16.68
-1	9	5	26.31	29.10	3	16	5	6.15	5.21	4	2	6	47.71	45.30
1	9	5	5.42	4.02	-7	17	5	6.67	.15	-6	2	6	20.95	25.36
3	9	5	17.15	21.91	-5	17	5	6.17	1.70	2	3	6	96.75	84.97
5	9	5	6.23	5.66	-1	17	5	5.95	2.73	4	3	6	28.86	31.87
-9	10	5	6.18	.41	1	17	5	12.06	14.74	6	3	6	24.93	23.55
-7	10	5	16.97	17.49	3	17	5	6.23	3.35	4	4	6	26.24	29.09
-5	10	5	28.36	30.42	-5	18	5	6.27	3.76	6	4	6	22.33	25.16
-3	10	5	23.32	20.74	-3	18	5	5.98	2.35	2	5	6	68.10	61.70
-1	10	5	10.52	12.01	-1	18	5	15.94	16.23	4	5	6	7.16	4.09
1	10	5	18.34	14.90	1	18	5	6.13	2.31	6	5	6	6.90	6.25
3	10	5	5.88	8.07	-5	19	5	7.79	.30	2	6	6	6.53	8.11
5	10	5	17.82	20.54	-3	19	5	6.07	3.27	4	6	6	38.51	39.16
-9	11	5	6.28	1.27	-1	19	5	6.14	6.68	6	6	6	18.53	20.10
-7	11	5	5.93	3.28	1	19	5	7.93	8.66	2	7	6	101.14	91.29
-5	11	5	11.17	12.23	-5	20	5	7.89	4.86	4	7	6	12.76	13.74
-3	11	5	19.32	21.11	-3	20	5	6.19	2.50	2	8	6	6.36	3.38
-1	11	5	9.80	4.51	-1	20	5	6.15	1.79	4	8	6	33.93	32.62
1	11	5	20.24	19.73	1	20	5	8.83	9.63	2	9	6	62.03	53.29
3	11	5	30.29	28.97	-3	21	5	7.96	5.10	4	9	6	20.43	19.69
5	11	5	6.30	2.60	-1	21	5	6.23	.42	2	10	6	7.94	7.90
-9	12	5	6.28	.41	-8	0	6	70.30	62.05	4	10	6	22.73	20.88
-7	12	5	8.46	10.54	-6	0	6	104.36	85.35	2	11	6	29.97	27.93

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
4	11	6	6.65	7.49	-5	12	6	35.15	42.32	3	8	6	6.96	6.36
2	12	6	7.32	4.96	-4	12	6	12.03	14.93	5	8	6	6.68	5.17
4	12	6	19.42	19.37	-2	12	6	16.44	16.72	1	9	6	7.96	6.00
6	13	6	40.53	36.56	0	12	6	70.31	67.66	3	9	6	20.52	16.47
4	13	6	18.28	19.63	-8	13	6	14.28	15.96	5	9	6	12.20	9.61
4	14	6	17.54	21.04	-6	13	6	17.47	19.18	1	10	6	11.20	14.84
2	15	6	37.70	35.01	-4	13	6	53.62	55.65	3	10	6	6.36	9.56
2	17	6	31.48	32.60	-2	13	6	9.25	9.37	5	10	6	6.71	4.99
-5	3	6	11.45	3.37	0	13	6	34.11	32.20	1	11	6	6.16	.61
-6	3	6	46.24	41.16	-8	14	6	23.61	19.46	3	11	6	20.49	19.49
-4	3	6	89.65	97.69	-6	14	6	27.77	30.53	5	11	6	6.94	7.68
-2	3	6	45.58	51.45	-4	14	6	6.30	2.31	1	12	6	11.19	9.52
0	3	6	91.55	84.15	-2	14	6	25.06	22.58	3	12	6	18.34	19.13
-8	4	6	26.85	23.47	0	14	6	8.22	9.24	1	13	6	18.93	16.92
-6	4	6	75.48	73.77	-8	15	6	5.66	.30	3	13	6	8.04	9.01
-4	4	6	6.66	4.31	-6	15	6	16.94	17.93	1	14	6	8.02	9.14
-2	4	6	90.65	109.84	-4	15	6	31.69	31.51	3	14	6	11.59	14.81
0	4	6	149.76	136.95	-2	15	6	6.27	7.31	1	15	6	10.49	13.20
-8	5	6	19.67	12.50	0	15	6	16.32	18.76	3	15	6	7.71	8.21
-6	5	6	77.16	80.23	-8	16	6	8.43	10.08	1	16	6	9.29	9.31
-4	5	6	83.06	89.01	-6	16	6	21.36	20.37	3	16	6	6.79	4.28
-2	5	6	25.95	31.32	-4	16	6	6.41	3.41	1	17	6	15.56	17.60
0	5	6	92.85	83.27	-2	16	6	27.54	27.65	1	18	6	9.59	6.26
-8	6	6	26.38	23.39	0	16	6	24.98	22.68	-9	3	6	8.13	7.38
-6	6	6	65.83	64.81	-6	17	6	16.51	13.55	-7	3	6	6.16	.98
-4	6	6	16.70	19.41	-4	17	6	21.95	18.10	-5	3	6	7.28	7.94
-2	6	6	42.05	45.56	-2	17	6	12.02	14.22	-3	3	6	50.36	58.49
0	6	6	146.58	134.43	0	17	6	15.58	16.41	-1	3	6	6.00	1.48
-8	7	6	27.92	32.65	-6	18	6	9.73	8.58	-9	4	6	6.44	5.73
-6	7	6	37.27	37.27	-4	18	6	10.23	11.62	-7	4	6	17.78	13.29
-4	7	6	124.72	145.58	-2	18	6	22.65	22.70	-5	4	6	9.51	6.15
-2	7	6	51.25	56.60	0	18	6	29.62	30.87	-3	4	6	35.24	46.51
0	7	6	49.48	48.78	-4	19	6	19.73	17.76	-1	4	6	25.31	26.83
-8	8	6	21.56	20.20	-2	19	6	6.65	4.80	-9	5	6	11.29	5.99
-6	8	6	27.35	33.98	0	19	6	18.11	18.80	-7	5	6	6.24	4.82
-4	8	6	14.45	23.16	-4	20	6	6.79	4.53	-5	5	6	17.77	21.48
-2	8	6	111.31	112.02	3	2	6	16.09	17.43	-3	5	6	9.55	14.04
0	8	6	31.42	26.56	5	2	6	15.45	16.09	-1	5	6	14.19	16.08
-8	9	6	8.09	1.18	1	3	6	13.72	10.37	-9	6	6	8.07	.14
-6	9	6	28.46	28.37	3	3	6	7.94	3.54	-7	6	6	9.49	8.63
-4	9	6	92.66	97.71	5	3	6	6.59	.23	-5	6	6	14.94	18.64
-2	9	6	47.96	53.29	1	4	6	39.78	33.58	-3	6	6	9.60	13.77
0	9	6	30.85	29.48	3	4	6	7.83	1.39	-1	6	6	11.09	9.99
-8	10	6	17.39	18.23	5	4	6	6.62	2.41	-9	7	6	6.42	2.94
-6	10	6	49.89	55.33	1	5	6	45.49	38.95	-7	7	6	8.48	1.18
-4	10	6	7.55	5.44	3	5	6	8.29	2.15	-5	7	6	34.99	36.28
-2	10	6	92.99	104.42	5	5	6	6.61	.53	-3	7	6	17.55	20.84
0	10	6	58.82	58.35	1	6	6	9.70	14.89	-1	7	6	21.05	28.13
-8	11	6	8.58	8.52	3	6	6	7.94	10.57	-9	8	6	6.57	5.63
-6	11	6	47.47	49.88	5	6	6	8.75	9.77	-7	8	6	19.18	17.91
-4	11	6	41.29	48.95	1	7	6	19.91	16.56	-5	8	6	17.23	19.96
-2	11	6	13.87	18.27	3	7	6	17.30	19.45	-3	8	6	10.79	16.45
0	11	6	38.19	39.55	5	7	6	6.66	1.74	-1	8	6	5.64	6.03
-8	12	6	27.83	33.46	1	8	6	11.86	9.19	-9	9	6	10.92	8.51

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-7	9	6	7.80	1.86	2	3	7	36.96	36.45	3	14	7	8.36	1.07
-5	9	6	5.97	4.78	4	3	7	8.73	4.24	1	15	7	7.50	6.37
-3	9	6	24.06	23.48	2	4	7	62.11	57.09	1	16	7	11.11	12.49
-1	9	6	7.06	4.51	4	4	7	38.83	39.39	1	17	7	15.21	13.34
-9	10	6	19.07	19.17	2	5	7	80.77	76.91	-8	0	7	54.35	49.89
-7	10	6	6.27	6.68	4	5	7	13.91	13.61	-6	0	7	23.49	15.53
-5	10	6	7.58	3.91	2	6	7	42.20	39.96	-4	0	7	133.42	102.27
-3	10	6	7.35	3.44	4	6	7	52.80	50.52	-2	0	7	205.22	161.95
-1	10	6	5.83	5.21	2	7	7	45.41	42.95	0	0	7	38.41	37.21
-9	11	6	6.67	1.51	4	7	7	6.71	1.63	-8	1	7	24.17	21.40
-7	11	6	7.03	6.91	2	8	7	33.80	35.42	-6	1	7	104.03	81.41
-5	11	6	6.11	1.66	4	8	7	47.90	49.84	-4	1	7	107.00	87.07
-3	11	6	13.57	16.74	2	9	7	6.42	44.64	-2	1	7	46.39	41.38
-1	11	6	6.49	11.21	2	10	7	37.11	39.75	0	1	7	76.64	66.10
-9	12	6	6.75	1.12	4	10	7	29.53	30.79	-8	2	7	63.27	54.46
-7	12	6	25.78	31.96	2	11	7	58.99	54.16	-6	2	7	28.49	21.30
-5	12	6	9.40	.52	4	11	7	9.27	11.59	-4	2	7	51.72	49.14
-3	12	6	6.92	9.91	2	12	7	21.46	21.13	-2	2	7	152.27	160.79
-1	12	6	8.44	1.40	2	13	7	15.09	12.58	0	2	7	30.16	30.01
-9	13	6	6.60	.54	2	14	7	10.46	7.25	-8	3	7	27.38	23.48
-5	13	6	10.09	3.98	2	15	7	14.06	12.95	-6	3	7	98.05	88.68
-3	13	6	27.15	29.36	2	16	7	8.83	12.65	-4	3	7	55.19	61.55
-1	13	6	16.68	17.04	1	1	7	36.20	34.59	-2	3	7	11.74	16.61
-7	14	6	9.50	6.51	3	1	7	13.13	8.73	0	3	7	122.64	108.69
-5	14	6	15.29	15.00	5	1	7	6.69	.29	-8	4	7	51.27	44.49
-3	14	6	11.18	15.24	1	2	7	7.46	.34	-6	4	7	30.26	27.34
-1	14	6	13.93	8.73	3	2	7	53.07	48.45	-4	4	7	42.09	44.03
-7	15	6	6.64	.98	1	3	7	31.22	26.42	-2	4	7	75.90	89.73
-5	15	6	6.39	5.27	3	3	7	22.83	17.20	0	4	7	41.09	39.93
-3	15	6	19.82	18.01	5	3	7	6.78	4.33	-8	5	7	10.04	11.63
-1	15	6	7.84	2.44	1	4	7	22.74	21.14	-6	5	7	90.31	78.39
-7	16	6	12.21	10.27	3	4	7	15.70	17.58	-4	5	7	76.00	79.63
-5	16	6	6.47	.97	5	4	7	11.48	12.32	-2	5	7	22.90	22.64
-3	16	6	16.00	10.48	3	5	7	12.57	12.91	0	5	7	130.82	118.08
-1	16	6	24.47	24.92	5	5	7	8.65	6.30	-8	6	7	41.85	39.18
-7	17	6	6.73	3.51	1	6	7	6.07	3.81	-6	6	7	26.33	22.54
-5	17	6	8.42	11.67	3	6	7	6.35	4.63	-4	6	7	60.05	64.30
-3	17	6	6.84	8.61	5	6	7	7.87	5.31	-2	6	7	68.42	70.90
-1	17	6	6.47	1.11	1	7	7	41.19	34.84	0	6	7	50.37	52.10
-5	18	6	6.68	6.46	3	7	7	7.26	7.39	-8	7	7	12.70	14.63
-3	18	6	6.52	6.79	5	7	7	6.81	6.41	-6	7	7	31.39	34.68
-1	18	6	15.76	18.77	1	8	7	6.19	.22	-4	7	7	30.88	34.54
-5	19	6	6.78	9.83	3	8	7	13.75	14.11	-2	7	7	21.21	22.86
-3	19	6	6.63	3.01	1	9	7	7.71	8.63	0	7	7	85.32	87.74
-1	19	6	14.87	17.19	3	9	7	6.44	1.90	-8	8	7	54.65	55.71
-3	20	6	6.80	12.25	1	10	7	11.34	11.88	-6	8	7	11.21	10.08
-1	20	6	6.74	5.75	3	10	7	6.67	2.53	-4	8	7	7.33	.51
-2	20	6	25.34	23.25	1	11	7	6.15	3.56	-2	8	7	118.52	130.19
2	0	7	9.02	5.30	3	11	7	6.55	.19	0	8	7	21.91	22.05
4	0	7	36.75	34.35	1	12	7	7.61	9.91	-8	9	7	22.48	19.14
2	1	7	14.31	15.12	3	12	7	6.57	5.30	-6	9	7	34.72	39.95
4	1	7	9.02	7.17	1	13	7	8.06	.74	-4	9	7	5.08	9.25
2	2	7	29.21	27.99	3	13	7	7.04	3.45	-2	9	7	7.55	16.69
4	2	7	38.11	37.13	1	14	7	6.49	2.48	-8	10	7	36.90	35.72

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-6	10	7	13.76	12.04	-5	5	7	35.57	35.40	-7	17	7	6.71	3.26
-4	10	7	9.85	8.40	-3	5	7	24.85	31.70	-5	17	7	6.52	6.83
-2	10	7	51.81	53.22	-1	5	7	25.87	28.27	-4	17	7	14.17	16.43
0	10	7	19.53	17.08	-9	6	7	6.47	4.64	-2	17	7	5.95	4.71
-8	11	7	6.64	1.24	-7	6	7	16.89	20.08	0	17	7	16.88	16.55
-6	11	7	59.81	61.68	-5	6	7	11.13	13.09	-6	18	7	7.26	9.89
-4	11	7	34.06	34.28	-3	6	7	16.07	23.26	-4	18	7	11.35	16.69
-2	11	7	14.18	12.97	-1	6	7	6.92	2.53	-2	18	7	15.82	20.71
0	11	7	63.54	60.81	-9	7	7	6.57	7.96	0	18	7	13.57	14.60
-8	12	7	19.64	19.23	-7	7	7	6.75	8.04	-4	19	7	15.75	22.37
-6	12	7	12.12	13.12	-5	7	7	29.66	29.50	-2	19	7	6.50	.54
-4	12	7	46.50	48.95	-3	7	7	17.92	14.44	-3	17	7	8.68	6.15
-2	12	7	18.40	18.78	-1	7	7	5.71	.88	-1	17	7	5.94	1.74
0	12	7	33.26	35.02	-9	8	7	7.66	8.13	-5	18	7	6.79	4.75
-8	13	7	11.60	4.75	-7	8	7	7.67	6.38	-3	18	7	10.95	11.18
-6	13	7	32.50	28.12	-5	8	7	11.80	8.40	-1	18	7	6.04	.26
-4	13	7	35.57	38.71	-3	8	7	5.72	4.41	-5	19	7	6.20	6.29
-2	13	7	6.20	.35	-1	8	7	5.87	7.72	-3	19	7	6.11	9.30
0	13	7	46.94	41.77	-9	9	7	6.68	3.94	-1	19	7	6.11	2.97
-8	14	7	23.36	21.25	-7	9	7	11.68	10.17	-8	0	8	34.39	37.31
-6	14	7	6.48	1.30	-5	9	7	20.87	15.99	2	13	8	6.06	5.41
-4	14	7	22.77	26.07	-3	9	7	5.84	.76	2	12	8	18.89	26.64
-2	14	7	75.01	71.04	-1	9	7	7.50	18.65	2	11	8	15.54	20.89
0	14	7	20.12	18.28	-9	10	7	13.19	6.06	2	10	8	29.18	36.77
-8	15	7	11.08	8.74	-7	10	7	5.20	.03	2	9	8	7.90	.07
-6	15	7	20.66	20.72	-5	10	7	12.22	9.20	2	8	8	28.21	35.72
-4	15	7	28.37	28.03	-3	10	7	25.33	25.94	4	7	8	21.17	23.91
-2	15	7	6.48	.08	-1	10	7	16.87	16.97	2	7	8	9.03	9.63
0	15	7	31.69	28.66	-9	11	7	6.71	.78	4	6	8	30.88	33.85
-6	16	7	6.61	8.61	-7	11	7	17.05	11.60	4	5	8	24.64	23.42
-4	16	7	16.93	16.03	-5	11	7	12.77	13.11	2	5	8	33.65	34.63
-2	16	7	47.94	48.09	-3	11	7	33.73	35.21	4	4	8	29.46	29.20
0	16	7	11.74	13.64	-1	11	7	11.44	7.25	2	4	8	60.56	58.72
-6	17	7	21.03	23.50	-9	12	7	6.71	4.68	4	3	8	24.56	24.88
-9	1	7	6.48	10.83	-7	12	7	12.62	10.50	2	3	8	15.35	11.69
-7	1	7	9.52	9.51	-5	12	7	12.93	16.73	4	2	8	33.93	33.75
-5	1	7	34.79	31.23	-3	12	7	23.53	26.53	2	1	8	28.71	22.95
-3	1	7	20.00	26.01	-1	12	7	9.17	13.02	4	1	8	29.22	27.61
-1	1	7	8.96	10.09	-9	13	7	6.75	3.33	2	0	8	82.14	80.01
-9	2	7	6.32	1.90	-7	13	7	8.63	2.45	4	0	8	41.05	40.34
-7	2	7	7.75	11.76	-5	13	7	27.85	23.55	1	15	8	7.95	4.17
-5	2	7	5.58	5.48	-3	13	7	8.36	8.10	1	14	8	5.92	1.31
-3	2	7	35.49	45.86	-1	13	7	8.05	9.85	1	13	8	5.98	8.72
-1	2	7	13.02	13.50	-7	14	7	6.81	.56	1	12	8	7.11	11.45
-7	3	7	6.20	5.70	-5	14	7	6.34	1.13	3	11	8	6.22	1.72
-5	3	7	41.86	40.18	-3	14	7	15.87	20.03	1	11	8	11.59	11.26
-3	3	7	6.57	4.96	-1	14	7	19.52	14.11	3	10	8	6.07	.66
-1	3	7	8.97	1.73	-7	15	7	6.68	5.24	1	10	8	6.43	7.01
-9	4	7	16.56	12.08	-5	15	7	8.58	.56	3	9	8	5.99	8.02
-7	4	7	7.81	2.40	-3	15	7	14.03	14.22	1	9	8	5.63	.13
-5	4	7	19.32	21.41	-1	15	7	8.03	12.49	3	8	8	7.04	3.25
-3	4	7	6.55	3.35	-7	16	7	6.73	3.68	1	8	8	7.56	9.17
-1	4	7	25.87	28.81	-5	16	7	6.46	4.50	3	7	8	5.90	6.56
-7	5	7	8.88	8.66	-1	16	7	6.47	1.85	1	7	8	5.52	7.29

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
3	6	8	5.99	4.31	0	5	8	34.15	26.87	-9	6	8	9.22	2.20
3	5	8	10.08	5.56	-8	6	8	13.75	15.82	-7	6	8	8.89	2.02
1	5	8	16.67	18.73	-6	6	8	8.78	6.31	-5	6	8	18.66	21.83
3	4	8	20.86	13.57	-4	6	8	83.42	92.30	-3	6	8	22.73	16.65
1	4	8	5.65	7.86	-2	6	8	43.75	40.42	-1	6	8	11.64	14.04
3	3	8	7.53	1.95	0	6	8	13.32	9.64	-9	7	8	9.37	.36
1	3	8	19.84	15.08	-8	7	8	28.71	34.18	-7	7	8	21.69	22.62
3	2	8	10.49	12.79	-4	7	8	8.41	5.80	-5	7	8	32.01	40.36
1	2	8	54.04	52.40	-2	7	8	77.02	74.33	-3	7	8	15.01	12.71
3	1	8	5.93	1.21	0	7	8	79.46	70.34	-1	7	8	15.10	14.33
1	1	8	26.37	22.88	-8	8	8	24.91	24.01	-9	8	8	9.38	7.03
-4	0	8	119.57	91.01	-6	8	8	21.60	23.82	-7	8	8	8.79	4.14
-2	0	8	75.83	63.24	-4	8	8	23.34	27.27	-5	8	8	11.08	16.27
0	0	8	42.52	36.49	-2	8	8	65.80	66.15	-3	8	8	30.72	36.38
-8	1	8	50.42	45.88	0	8	8	10.10	7.83	-1	8	8	10.74	8.07
-6	1	8	91.40	75.53	-8	9	8	16.24	24.14	-9	9	8	9.69	7.08
-4	1	8	15.83	15.31	-6	9	8	38.81	46.02	-7	9	8	18.01	13.06
-2	1	8	99.54	83.64	-4	9	8	14.58	10.97	-5	9	8	19.53	29.22
0	1	8	97.54	83.79	-2	9	8	59.07	58.28	-3	9	8	19.12	23.26
-8	2	8	37.00	32.51	0	9	8	76.06	63.82	-1	9	8	43.31	39.81
-6	2	8	30.68	26.62	-8	10	8	17.80	15.34	-9	10	8	9.43	4.10
-4	2	8	57.25	74.37	-6	10	8	14.82	14.16	-7	10	8	9.04	2.60
-2	2	8	70.30	82.73	-2	10	8	66.19	68.84	-5	10	8	8.76	.97
0	2	8	18.78	11.55	0	10	8	25.17	20.66	-3	10	8	19.83	19.52
-8	3	8	42.57	42.13	-8	11	8	9.34	5.38	-1	10	8	13.93	5.91
-6	3	8	47.52	50.56	-6	11	8	21.12	23.26	-9	11	8	9.52	2.55
-4	3	8	15.83	21.41	-4	11	8	22.15	26.65	-7	11	8	11.45	15.19
-2	3	8	44.46	57.09	-2	11	8	53.09	60.33	-5	11	8	11.05	1.04
0	3	8	73.33	56.48	0	11	8	26.41	24.08	-3	11	8	8.70	.14
-9	1	8	6.43	.24	-8	12	8	9.54	4.37	-1	11	8	16.88	15.01
-7	1	8	31.66	29.45	-6	12	8	9.15	5.34	-9	12	8	9.77	7.18
-5	1	8	27.66	27.16	-4	12	8	77.70	81.34	-7	12	8	11.47	1.97
-3	1	8	5.54	10.79	-2	12	8	44.83	40.89	-5	12	8	9.11	9.96
-1	1	8	8.45	5.83	0	12	8	9.19	14.68	-3	12	8	8.74	.47
-9	2	8	12.53	9.19	-8	13	8	11.98	18.04	-1	12	8	14.33	15.80
-7	2	8	15.62	16.65	-6	13	8	26.13	31.18	-9	13	8	9.75	6.62
-5	2	8	7.33	6.01	-4	13	8	9.19	12.38	-7	13	8	9.22	1.82
-3	2	8	6.99	17.54	-2	13	8	53.56	51.23	-5	13	8	15.49	14.06
-1	2	8	12.52	14.47	0	13	8	54.05	50.31	-3	13	8	8.94	2.52
-9	3	8	8.16	3.67	-8	14	8	16.25	21.46	-1	13	8	8.99	.86
-7	3	8	9.74	4.21	-6	14	8	17.15	9.58	-7	14	8	9.19	1.32
-5	3	8	5.77	2.01	-4	14	8	27.00	27.94	-5	14	8	11.40	6.53
-3	3	8	6.96	13.04	-2	14	8	30.08	29.96	-3	14	8	17.88	13.02
-1	3	8	15.81	13.30	0	14	8	11.42	14.34	-1	14	8	9.02	.72
-9	4	8	8.07	4.55	-8	15	8	12.44	18.48	-7	15	8	17.89	15.09
-8	4	8	24.09	24.74	-7	4	8	8.83	3.89	-6	15	8	16.95	28.14
-6	4	8	15.22	14.96	-5	4	8	10.51	11.05	-4	15	8	9.71	3.78
-4	4	8	116.65	126.01	-3	4	8	7.81	.78	-2	15	8	17.25	18.89
-2	4	8	66.75	59.21	-1	4	8	17.64	14.32	0	15	8	31.31	39.41
0	4	8	9.09	6.02	-9	5	8	9.20	5.44	-6	16	8	10.29	8.22
-8	5	8	25.72	24.17	-7	5	8	14.95	13.26	-4	16	8	19.81	25.78
-6	5	8	20.99	14.95	-5	5	8	16.78	19.99	-2	16	8	12.80	19.66
-4	5	8	19.24	16.83	-3	5	8	7.98	4.54	0	16	8	8.74	8.29
-2	5	8	48.32	47.34	-1	5	8	8.33	4.73	-6	17	8	12.46	27.00

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-4	17	8	7.81	11.59	-9	1	9	17.02	16.75	-8	12	9	9.17	6.39
-2	17	8	19.53	21.37	-7	1	9	7.21	3.79	-6	12	9	19.07	21.04
-4	18	8	17.52	20.44	-5	1	9	6.73	3.89	-4	12	9	29.84	27.97
-2	18	8	14.99	13.42	-3	1	9	6.78	5.48	-2	12	9	7.06	10.36
-5	15	8	7.44	3.73	-1	1	9	21.39	21.64	0	12	9	27.06	28.02
-3	15	8	5.87	4.02	-9	2	9	13.44	14.05	-8	13	9	20.40	20.40
-1	15	8	7.75	1.14	-7	2	9	16.92	19.52	-6	13	9	21.97	22.57
-7	16	8	8.15	5.72	-6	2	9	58.92	53.31	-4	13	9	8.81	9.83
-5	16	8	7.41	4.92	-4	2	9	57.92	74.88	-2	13	9	34.66	33.24
-3	16	8	7.43	.42	-2	2	9	10.38	5.77	0	13	9	25.44	24.13
-1	16	8	6.00	5.24	0	2	9	87.59	73.48	-8	14	9	7.39	1.52
-9	17	8	6.03	.00	-8	3	9	46.55	40.61	-6	14	9	33.54	31.77
-3	17	8	5.98	3.80	-6	3	9	33.70	29.10	-4	14	9	36.10	33.75
-5	18	8	6.11	2.42	-4	3	9	38.97	49.98	-2	14	9	7.03	1.13
-3	18	8	10.38	5.53	-2	3	9	70.66	71.66	0	14	9	19.55	17.00
2	11	9	10.16	10.23	0	3	9	85.61	71.63	-6	15	9	14.65	11.95
2	10	9	33.46	35.86	-8	4	9	17.86	20.99	-4	15	9	26.53	25.70
2	9	9	15.03	13.81	-6	4	9	35.03	37.53	-2	15	9	18.05	18.45
2	8	9	40.71	39.53	-4	4	9	61.34	77.54	-6	16	9	14.18	12.51
2	7	9	12.22	11.89	-2	4	9	14.95	14.81	-4	16	9	30.99	29.88
2	5	9	12.31	14.88	0	4	9	71.16	64.45	-2	16	9	7.05	1.11
2	4	9	49.46	53.28	-8	5	9	61.02	50.03	-4	17	9	11.60	10.60
2	3	9	18.55	17.36	-6	5	9	34.41	30.15	-5	2	9	8.09	9.18
2	2	9	53.92	58.64	-4	5	9	32.23	37.55	-3	2	9	7.82	.84
2	1	9	10.77	14.16	-2	5	9	75.05	78.24	-1	2	9	18.02	21.49
2	0	9	56.27	57.13	0	5	9	25.85	22.16	-9	3	9	6.94	9.16
1	12	9	6.15	1.17	-8	6	9	9.41	6.77	-7	3	9	36.20	29.11
1	11	9	6.05	3.52	-6	6	9	8.43	59.93	-5	3	9	6.37	1.17
1	10	9	15.06	13.53	-2	6	9	6.57	15.02	-3	3	9	17.81	25.13
1	9	9	15.09	14.75	0	6	9	8.39	35.21	-1	3	9	8.57	5.70
1	8	9	5.90	3.70	2	6	9	7.17	40.14	-9	4	9	8.19	1.39
3	7	9	7.80	7.66	-8	7	9	6.82	26.46	-7	4	9	16.92	21.98
1	7	9	6.82	3.83	-4	7	9	6.53	12.55	-5	4	9	34.12	41.48
3	6	9	5.26	7.86	-2	7	9	6.38	40.21	-3	4	9	16.75	20.60
1	6	9	5.83	5.22	0	7	9	31.23	27.41	-1	4	9	19.37	18.71
3	5	9	14.30	12.15	-6	8	9	91.30	87.70	-9	5	9	10.48	7.47
1	5	9	5.80	1.32	-4	8	9	59.86	63.97	-7	5	9	40.04	35.46
3	4	9	6.14	6.52	-2	8	9	6.39	.31	-5	5	9	8.25	8.07
1	4	9	5.81	1.20	0	8	9	32.86	29.47	-3	5	9	6.28	4.45
3	3	9	7.70	4.29	-8	9	9	34.89	30.89	-1	5	9	42.92	42.03
1	3	9	5.75	1.16	-6	9	9	39.12	34.86	-9	6	9	6.97	8.01
3	2	9	7.05	7.61	-4	9	9	28.65	29.13	-7	6	9	6.69	4.07
1	2	9	18.55	20.35	-2	9	9	6.50	10.66	-5	6	9	8.12	11.09
3	1	9	7.65	7.71	0	9	9	43.38	38.31	-3	6	9	7.96	6.91
1	1	9	7.75	10.74	-8	10	9	10.26	14.52	-9	7	9	7.04	19.57
-8	0	9	5.78	3.34	-6	10	9	34.48	32.65	-7	7	9	6.67	1.38
-6	0	9	49.61	45.57	-4	10	9	38.23	40.05	-5	7	9	8.10	.47
-2	0	9	28.76	22.10	-2	10	9	14.96	18.15	-3	7	9	6.36	13.52
0	0	9	64.45	64.55	0	10	9	33.56	33.59	-1	7	9	7.99	12.10
-6	1	9	40.61	37.06	-8	11	9	38.29	40.14	-9	8	9	7.09	6.43
-4	1	9	20.75	29.08	-6	11	9	11.20	9.27	-7	8	9	8.91	9.18
-2	1	9	102.18	91.68	-4	11	9	14.62	16.50	-5	8	9	11.30	6.67
0	1	9	56.17	52.30	-2	11	9	45.53	46.33	-3	8	9	11.10	9.59
-8	2	9	13.53	12.69	0	11	9	17.96	15.27	-1	8	9	6.56	7.76

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
-9	9	9	7.22	1.91	-8	2	10	36.46	33.10	-6	13	10	8.86	.45
-7	9	9	8.05	4.85	-6	2	10	102.00	82.43	-4	13	10	17.29	13.59
-5	9	9	8.19	6.82	-4	2	10	32.20	37.83	-2	13	10	24.03	26.36
-3	9	9	10.54	12.86	-2	2	10	29.51	23.42	-6	14	10	13.29	17.68
-1	9	9	27.35	28.10	0	2	10	67.92	57.21	-4	14	10	14.55	17.50
-9	10	9	7.10	2.92	-8	3	10	45.38	41.58	-2	14	10	10.45	11.54
-7	10	9	8.12	7.56	-6	3	10	16.86	9.43	-6	15	10	8.98	2.85
-5	10	9	6.54	4.45	-4	3	10	50.86	63.59	-4	15	10	20.42	19.37
-3	10	9	18.13	19.25	-2	3	10	27.93	24.96	-9	1	10	6.92	1.11
-1	10	9	8.44	2.75	0	3	10	16.08	10.34	-7	1	10	7.08	10.85
-9	11	9	7.07	.79	-8	4	10	35.02	33.01	-1	1	10	14.17	13.03
-7	11	9	12.45	11.32	-6	4	10	74.65	78.84	1	1	10	15.90	15.21
-5	11	9	13.17	13.14	-4	4	10	25.51	31.28	1	2	10	7.01	3.81
-3	11	9	16.07	17.58	-2	4	10	31.74	33.47	1	3	10	10.71	6.65
-1	11	9	17.52	15.53	0	4	10	67.95	58.48	1	4	10	15.75	12.26
-9	12	9	7.23	3.81	-8	5	10	47.25	38.53	1	5	10	7.00	7.12
-7	12	9	6.91	5.81	-6	5	10	6.78	3.05	1	6	10	8.67	2.30
-5	12	9	6.78	3.89	-4	5	10	31.52	35.56	1	7	10	16.77	8.68
-3	12	9	11.56	13.89	-2	5	10	74.60	77.41	1	8	10	14.50	6.38
-1	12	9	6.88	2.43	0	5	10	7.02	8.49	1	9	10	8.84	7.43
-7	13	9	12.74	9.26	-8	6	10	22.44	19.01	1	10	10	11.63	11.11
-5	13	9	5.86	2.28	-6	6	10	37.51	41.77	-9	2	10	7.03	2.18
-3	13	9	23.23	26.30	-4	6	10	15.60	21.14	-7	2	10	6.66	2.24
-1	13	9	12.63	11.78	-2	6	10	38.08	42.70	-5	2	10	9.00	5.65
-7	14	9	7.11	3.10	0	6	10	64.08	64.19	-3	2	10	7.39	11.21
-5	14	9	13.27	13.72	-8	7	10	19.63	18.53	-1	2	10	8.42	12.18
-3	14	9	6.91	1.01	-6	7	10	8.65	13.11	-9	3	10	12.15	13.45
-1	14	9	11.40	7.70	-4	7	10	36.48	47.74	-7	3	10	8.11	3.21
-7	15	9	7.27	3.77	-2	7	10	67.74	76.17	-5	3	10	9.65	12.75
-5	15	9	7.17	4.47	-8	8	10	8.72	.60	-3	3	10	6.44	.95
-3	15	9	17.86	14.85	-6	8	10	30.93	30.38	-1	3	10	6.62	6.79
-1	15	9	14.64	15.20	-4	8	10	31.25	34.50	-9	4	10	14.75	11.82
-5	16	9	7.01	1.72	-2	8	10	33.77	37.75	-7	4	10	31.51	27.64
-3	16	9	8.08	4.81	0	8	10	55.28	56.20	-5	4	10	12.92	12.58
-1	16	9	9.11	1.94	-8	9	10	14.62	18.56	-3	4	10	8.87	6.68
-5	17	9	7.13	.06	-6	9	10	8.63	8.95	-1	4	10	21.53	21.37
-3	17	9	8.85	8.32	-4	9	10	45.46	51.25	-9	5	10	7.10	.32
-8	0	10	43.51	39.17	-2	9	10	38.02	43.26	-7	5	10	9.29	10.04
-6	0	10	86.78	71.51	0	9	10	10.16	6.69	-5	5	10	7.21	6.77
-4	0	10	30.85	20.59	-8	10	10	10.74	12.22	-3	5	10	26.09	36.39
-2	0	10	32.51	25.39	-6	10	10	38.02	37.52	-1	5	10	19.66	10.34
0	0	10	68.03	60.98	-4	10	10	21.00	21.06	-9	6	10	7.07	5.95
2	0	10	11.59	15.96	-2	10	10	22.15	24.27	-7	6	10	13.69	14.06
-8	1	10	54.72	44.80	0	10	10	51.39	47.81	-5	6	10	20.98	27.38
-6	1	10	16.11	19.28	-8	11	10	26.13	24.81	-1	6	10	20.92	16.69
-4	1	10	28.67	36.33	-6	11	10	10.76	6.07	-9	7	10	18.99	12.80
-2	1	10	82.72	65.59	-4	11	10	16.34	15.13	-7	7	10	8.62	2.53
0	1	10	7.25	4.70	-2	11	10	43.74	44.59	-5	7	10	8.29	15.18
2	1	10	35.72	30.44	0	11	10	9.42	5.43	-3	7	10	19.76	26.83
2	2	10	31.66	29.93	-8	12	10	19.98	13.82	-1	7	10	17.24	14.10
2	3	10	31.99	32.03	-6	12	10	26.34	31.88	-9	8	10	8.83	.11
2	4	10	22.64	21.03	-4	12	10	10.74	12.06	-7	8	10	8.63	7.75
2	5	10	24.32	28.57	-2	12	10	15.81	11.21	-5	8	10	8.15	1.74
2	6	10	9.27	10.48	0	12	10	42.41	41.62	-3	8	10	16.72	16.58

H	K	L	F OBS	F CALC
-1	8	10	8.37	1.13
-9	9	10	8.92	4.26
-7	9	10	8.55	1.34
-5	9	10	10.12	12.09
-3	9	10	10.32	17.53
-1	9	10	8.65	7.53
-9	10	10	9.03	2.04
-7	10	10	8.50	2.85
-5	10	10	13.49	17.97
-3	10	10	8.24	5.13
-1	10	10	8.76	9.29
-7	11	10	8.65	4.38
-5	11	10	8.52	7.13
-7	12	10	9.05	10.07
-5	12	10	15.88	13.15
-3	12	10	8.93	6.70
-1	12	10	8.85	5.49
-7	13	10	10.09	6.48
-5	13	10	8.70	1.67
-3	13	10	8.60	6.53
-1	13	10	9.27	6.39
-7	14	10	8.95	12.46
-5	14	10	8.72	4.71
-3	14	10	8.84	6.73
-1	15	10	9.53	9.99
-3	15	10	9.14	9.50
-8	0	11	72.98	55.03
-6	0	11	59.11	45.45
-4	0	11	18.69	14.86
-2	0	11	55.53	55.56
0	0	11	40.44	43.17
-8	1	11	29.66	22.63
-6	1	11	26.93	15.16
-4	1	11	44.45	42.59
-2	1	11	31.66	34.01
0	1	11	22.81	20.65
-8	2	11	35.87	30.72
-6	2	11	28.45	24.03
-2	2	11	63.31	58.56
0	2	11	30.61	29.99
-8	3	11	7.10	1.35
-6	3	11	6.81	7.23
-4	3	11	62.18	83.85
-2	3	11	30.71	28.27
0	3	11	25.09	22.13
-8	4	11	25.09	26.04
-6	4	11	28.13	29.24
-4	4	11	8.49	5.65
-2	4	11	64.74	65.24
0	4	11	37.55	37.22
-8	5	11	13.81	4.22
-6	5	11	20.65	23.03
-4	5	11	32.58	44.19
-2	5	11	25.22	30.53
-9	5	11	18.55	16.77
-7	5	11	19.29	24.34
-5	5	11	19.55	21.25
-9	6	11	44.04	45.49
-7	6	11	30.55	31.95
-5	6	11	24.27	23.62
-3	6	11	42.42	38.60
-1	6	11	31.77	37.29
-9	7	11	6.75	6.37
-7	7	11	46.57	47.49
-5	7	11	43.14	42.69
-3	8	11	24.46	31.20
-9	8	11	22.87	23.68
-7	8	11	9.53	6.89
-5	8	11	40.33	41.88
-3	8	11	23.88	26.46
-1	9	11	7.17	2.39
-7	9	11	10.45	16.80
-5	9	11	48.42	50.91
-3	9	11	15.36	21.70
-1	10	11	23.88	24.81
-7	10	11	26.09	29.21
-5	10	11	8.64	6.12
-3	10	11	35.91	42.48
-1	11	11	10.22	2.19
-7	11	11	27.07	29.08
-5	11	11	33.17	39.35
-3	11	11	15.04	14.10
-1	12	11	23.17	24.57
-7	12	11	8.27	8.57
-5	12	11	22.50	22.63
-9	13	11	18.42	18.10
-7	13	11	36.77	40.51
-5	13	11	9.40	8.20
-3	1	11	6.84	2.16
-1	1	11	6.50	8.87
-3	1	11	6.56	.90
-5	1	11	13.50	14.28
-3	1	11	10.74	9.42
-8	2	11	7.00	3.76
-6	2	11	6.79	.68
-4	2	11	6.52	9.21
-2	2	11	8.69	5.32
-8	3	11	6.84	7.27
-6	3	11	7.02	4.54
-4	3	11	7.04	4.88
-2	3	11	6.81	.81
-8	4	11	13.23	19.30
-6	4	11	8.52	8.97
-4	4	11	6.85	2.64
-2	4	11	7.26	11.00
-8	5	11	7.09	.14
-6	5	11	6.88	6.70
-4	5	11	13.17	15.86
-2	5	11	8.27	8.57
-9	6	11	6.83	1.78
-7	6	11	7.09	4.33
-5	6	11	7.10	3.38
-3	6	11	6.85	9.36
-1	6	11	6.68	9.16
-9	7	11	6.59	1.06
-7	7	11	15.55	13.39
-5	7	11	7.20	.61
-3	7	11	8.64	11.48
-1	7	11	8.44	5.15
-7	8	11	8.75	1.39
-5	8	11	7.14	2.83
-7	8	11	17.28	23.46
-5	8	11	6.60	3.66
-3	8	11	9.83	7.94
-1	8	11	7.22	.78
-7	9	11	10.49	8.97
-5	9	11	10.76	7.91
-3	9	11	10.18	11.32
-1	9	11	6.88	.33
-7	9	11	7.16	2.07
-5	9	11	7.03	3.50
-3	9	11	16.95	20.67
-1	9	11	19.67	19.36
-8	10	11	7.06	12.68
-6	10	11	14.74	13.10
-4	10	11	12.08	13.30
-2	10	11	7.06	.53
0	10	11	7.06	2.44
-8	11	11	14.13	13.03
-6	11	11	6.91	1.01
-4	11	11	14.95	6.68
-2	12	11	9.10	13.54
0	12	11	9.82	7.70
-8	12	11	6.94	1.43
-6	13	11	7.16	1.18
-2	13	11	7.14	2.16
0	0	12	30.79	18.77
-8	0	12	41.87	29.78
-6	0	12	73.16	60.35
-4	0	12	43.13	38.64
-2	0	12	70.08	62.76
0	1	12	58.24	53.91
-8	1	12	8.99	5.52
-6	2	12	34.05	26.30
-4	2	12	10.03	9.86
-2	2	12	41.06	45.24
0	2	12	52.19	50.82
-8	3	12	7.28	3.04
-6	3	12	35.34	34.99
-4	3	12	7.00	2.17
-2	3	12	8.46	2.19

H	K	L F OBS	F CALC	H	K	L F OBS	F CALC
-3	1	12 17.72	15.91	-3	7	12•10.78	7.22
-1	1	12 8.98	3.76	-7	8	12 14.52	16.69
-9	2	12•7.15	7.27	-5	8	12•8.17	1.61
-7	2	12•7.08	6.90	-3	8	12 10.70	9.57
-5	2	12•6.87	5.70	-7	9	12 15.65	2.09
-3	2	12 12.74	9.37	-5	9	12•8.24	5.69
-9	3	12•3.12	4.79	-3	9	12•8.52	.14
-7	3	12•7.19	7.63	-7	10	12•8.68	1.67
-4	3	12 41.24	48.10	-5	10	12•8.52	.57
-2	3	12•10.46	3.18	-3	10	12•8.75	12.28
-8	4	12 31.39	27.21	-5	11	12 13.31	14.51
-6	4	12 8.44	4.86	-8	0	13•7.73	7.01
-4	4	12 26.72	29.85	-6	0	13 12.16	8.74
-2	4	12 48.76	43.55	-4	0	13 51.11	46.25
-8	5	12•8.57	.44	-8	1	13 23.04	19.41
-6	5	12 39.47	37.89	-6	1	13 29.68	37.27
-4	5	12 30.01	36.31	-4	1	13 19.34	14.75
-2	5	12•8.46	7.13	-8	2	13 25.16	18.39
-8	6	12 27.50	20.77	-6	2	13 11.56	15.23
-6	6	12 16.47	16.42	-4	2	13 31.07	29.12
-4	6	12 30.93	33.02	-8	3	13 31.35	32.73
-2	6	12 31.66	29.03	-6	3	13 37.41	41.79
-8	7	12•11.08	2.46	-4	3	13•7.73	7.38
-6	7	12 30.86	30.29	-8	4	13 20.01	25.70
-4	7	12 32.36	32.25	-6	4	13 16.25	20.29
-2	7	12•8.58	.53	-4	4	13 27.02	30.02
-8	8	12 28.12	22.10	-6	5	13 41.01	42.79
-6	8	12 12.44	13.49	-4	5	13 17.79	13.10
-4	8	12 23.01	22.18	-6	6	13 12.04	13.09
-2	8	12 40.65	36.09	-4	6	13 36.32	37.36
-6	9	12 26.52	24.55	-6	7	13 33.49	40.04
-4	9	12 23.73	26.55	-5	1	13 11.17	16.84
-6	10	12 15.24	13.64	-3	1	13•7.58	1.05
-4	10	12 18.80	15.28	-7	2	13•7.64	3.44
-5	3	12 12.33	15.97	-5	2	13 9.10	6.97
-3	3	12•8.22	5.75	-3	2	13•7.56	1.49
-1	3	12•8.45	4.26	-7	3	13•9.77	10.01
-9	4	12 22.08	17.95	-5	3	13•7.65	2.47
-7	4	12 15.24	7.61	-3	3	13•7.64	.50
-5	4	12•8.07	4.67	-7	4	13•7.75	4.96
-3	4	12•8.20	.72	-5	4	13•7.80	4.41
-1	4	12•8.42	3.08	-3	4	13•7.72	1.01
-9	5	12•8.65	5.95	-7	5	13 12.44	3.59
-7	5	12•8.36	4.27	-5	5	13•7.77	9.91
-5	5	12•8.09	.77	-3	5	13•7.86	1.12
-3	5	12•8.17	7.03	-7	6	13•7.90	.13
-1	5	12•8.60	4.93	-5	6	13•7.73	8.56
-9	6	12•8.66	4.80	-5	7	13•7.87	5.98
-7	6	12•8.23	.92				
-5	6	12•10.32	1.30				
-3	6	12•8.21	6.37				
-1	6	12•8.62	3.20				
-7	7	12 11.09	8.62				
-5	7	12 3.75	7.52				

8. Literaturverzeichnis

1) J. Frohnecke, G. Heller
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 69 - 73 (1972).

2) K. F. Jahr, J. Fuchs
Chem. Ber. 96, 2457 - 2471 (1963).

3) S. Merlino, F. Sartori
Acta Cryst. B 28, 3559 - 3567 (1972).

4) W. H. Zachariasen
Z. Kristallogr. 98, 266 - 274 (1937).

5) W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger
Acta Cryst. 16, 376 - 379 (1963).

6) S. Merlino
Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fisiche
Mat. Natur, Rendiconti 47 (1/2), 85 - 99 (1969).

7) S. Merlino, F. Sartori
Acta Cryst. B 25, 2264 - 2270 (1969).

8) S. Merlino, F. Sartori
Science 171, 377 - 379 (1971).

9) E. Corazza, S. Menchetti, C. Sabelli
Acta Cryst. B 31, 2405 - 2410 (1975).

10) I. Zviedre, J. Ozols, A. Ievins
Latv. PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser. 1974 (4), 401 - 405
Ref. aus CA 81-26-178300.

11) J. Krogh - Moe
Acta Cryst. B 30, 1178 - 1180 (1974).

12) J. Krogh - Moe
Acta Cryst. 23, 427 - 430 (1967).

13) H. L. Schläfer, W. Schaffernicht
Angew. Chemie 72, 618 - 626 (1960).

14) G. Heller
Z. Analyt. Chem. 214, 23 - 25 (1965).

15) W. Biltz
"Raumchemie der festen Stoffe", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 181 - 241 (1934).

16) W. D. Horrocks, Jr. , F. A. Cotton
Spectrochimica Acta 17, 134 - 147 (1961).

17) F. A. Cotton, R. Francis, W. D. Horrocks, Jr.
J. Phys. Chem. 64, 1534 - 1536 (1960).

18) G. Heller, A. Giebelhausen
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3511 - 3516 (1973).

19) K. Frey, E. Funck
Z. Naturforsch. 27b, 101 - 125 (1972).

20) F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister
J. Chem. Soc. [London] 1960, 2199 - 2203.

21) "International Tables for X-Ray Crystallography",
Kynoch Press, Birmingham, Vol. I, 99 (1962).

22) Rechenprogramm "BRAGG", Dissertation S. Zloczysti,
Institut f. Anorg. Chemie d. FU Berlin, S. 9 (1974).

23) Rechenprogramm "PARAM", X-Ray 72,
Program System for X-Ray Crystallography, Comp. Science Center, University of Maryland (1972).

24) Rechenprogramm "AED 8", G. Ruban
Institut f. Kristallographie d. FU Berlin, unveröffentlicht.

25) Rechenprogramm "AED - ALS", W. Dreissig
Institut f. Kristallographie d. FU Berlin, unveröffentlicht.

26) G. H. Stout, L. H. Jensen
"X- Ray Structure Determination", The Macmillan Company, London, S. 9 (1968).

27) G. H. Stout, L. H. Jensen
ibid., S. 68.

28) "International Tables for X-Ray Crystallography",
Kynoch Press, Birmingham, Vol. III, 162 - 165 (1962).

29) ibid., Vol II, 291.

30) "X-Ray 72", Program System for X-Ray Crystallography
Comp. Science Center, University of Maryland (1972).

31) D. T. Cromer, J. T. Waber
Acta Cryst. 18, 104 - 109 (1965).

32) G. H. Stout, L. H. Jensen
"X-Ray Structure Determination", The Macmillan Company,
London, S. 449 (1968).

33) ibid., S. 450.

34) A. C. Larson
Acta Cryst. 23, 664 - 665 (1967).

35) E. W. Hughes
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1737 - 1752 (1941).

36) V. Shomaker, K. N. Trueblood
Acta Cryst. B 24, 63 - 76 (1968).

37) Rechenprogramm "ORTEP", C. K. Johnson
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee,
ORNL - 3794 (1965).

38) A. L. Patterson
Physic. Rev. 46, 372 - 376 (1934).

39) A. L. Patterson
Z. Kristallogr. A 90, 517 - 542 (1935).

40) G. H. Stout, L. H. Jensen
"X-Ray Structure Determination", The Macmillan Company,
London, S. 276 (1968).

41) D. Harker
J. Chem. Phys. 4, 381 - 390 (1936).

42) G. Kung-Jou Chao, R. L. Sime, R. J. Sime
Acta Cryst. B 29, 2845 - 2849 (1973).

43) G. Kartha, D. J. Haas
J. Amer. Chem. Soc. 86, 3630 - 3634 (1964).

44) N. E. Taylor, D. C. Hodgkin, J. S. Rollet
J. Chem. Soc. [London] 1960, 3685 - 3695.

45) G. H. Stout, L. H. Jensen
"X-Ray Structure Determination", The Macmillan Company, London, S. 406 (1968).

46) S. C. Abrahams
Acta Cryst. B 30, 261 - 268 (1974).

47) Rechenprogramme "NORMSF","SINGEN","PHASE"
X-Ray 72, Program System for X-Ray Crystallography, Comp. Science Center, University of Maryland (1972).

48) J. Krogh - Moe
Acta Cryst. 13, 889 - 892 (1960).

49) I. L. Karle, K. S. Dragonette, S. A. Brenner
Acta Cryst. 19, 713 - 716 (1965).

50) C. A. Coulson
Acta Cryst. B 25, 807 (1969).

51) C. A. Coulson, T. W. Dingle
Acta Cryst. B 24, 153 - 155 (1968).

52) M. Marezio
Acta Cryst. B 25, 1787 - 1795 (1969).

53) J. Krogh - Moe
Acta Cryst. B 28, 168 - 172 (1972).

54) G. Ferraris, M. Francini - Angela
Acta Cryst. B 28, 3572 - 3583 (1972).

55) W. H. Zachariasen
Acta Cryst. 16, 385 - 389 (1963).

56) S. N. Vinogradov, R. H. Linell
"Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Company, New York, S. 177, 161 (1971).

57) M. Tamres, S. Searles, Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 81, 2100 - 2104 (1959).

58) "International Tables for X-Ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham, Vol. III, 259 (1962).

59) R. D. Shannon, C. T. Prewitt
Acta Cryst. B 30, 1178 - 1180 (1974).

60) O. Bastiansen, H. Viervoll
Acta Chem. Scand. 2, 702 - 706 (1948).

61) P. W. Allen, L. E. Sutton
Acta Cryst. 3, 46 - 72 (1950).

62) Rechenprogramm "ABSCOR", C. W. Burnham
Amer. Mineralogist 51, 159 - 162 (1966),
modifiziert von W. Dreissig, Institut f. Kristallographie
d. FU Berlin, unveröffentlicht.

63) D. W. J. Cruickshank
Acta Cryst. 9, 754 - 756 (1956)
Acta Cryst. 14, 896 - 897 (1961).

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller durchgeführt.

Sehr herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. G. Heller für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und stete Diskussionsbereitschaft, die beim Fortgang der Dissertation eine große Hilfe waren.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Hartl für viele Ratschläge und hilfreiche Unterstützung aussprechen.

Herrn Prof. Dr. G. Ruban und anderen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der FU Berlin danke ich für die Überlassung des Einkristalldiffraktometers sowie für einige Rechenprogramme.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der FU Berlin sei für die Erledigung der zahlreichen Rechenläufe gedankt.

L e b e n s l a u f

Am 27. Februar 1943 wurde ich, Jürgen Frohnecke, in Berlin als Sohn des Zahntechnikermeisters Hans Frohnecke und seiner Ehefrau Ella, geb. Meier, geboren.

Nach dem Besuch der 1.Grundschule in Berlin-Charlottenburg kam ich 1954 in die Luisenstiftung (OWZ, neusprachlicher Zweig) in Berlin-Dahlem, wo ich am 7. März 1962 das Abitur bestand.

Im folgenden Sommersemester begann ich an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren. Am 19. Juli 1966 legte ich das Vordiplom, im Juni/Juli 1970 die mündliche Diplomprüfung ab. Die Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin war am 2. Februar 1971 fertiggestellt. Seitdem arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Am 8. Juli 1970 erhielt ich eine Anstellung als wissenschaftlicher Assistent im oben genannten Institut, wo ich in verschiedenen Praktika eingesetzt war.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198